

DIALOG(R)File 351: Derwent WPI
(c) 2007 The Thomson Corporation. All rights reserved.

0013167148

WPI Acc no: 2003-250147/

XRAM Acc no: C2003-064899

Cosmetic or dermatological composition comprises an aqueous phase containing a water-soluble or -dispersible block copolymer comprising a water-soluble ionic polymer block and a hydrophobic polymer block

Patent Assignee: L'OREAL SA (OREA)

Inventor: L A F; L ALLORET F; L'ALLORET F; LALLORET F

Patent Family: 8 patents, 29 countries

Patent Number	Kind	Date	Application Number </TH>	Kind	Date	Update	Type
EP 1279398	A2	20030129	EP 2002291581	A	20020625	200325	B
FR 2827514	A1	20030124	FR 20019615	A	20010718	200325	E
US 20030059392	A1	20030327	US 2002197560	A	20020718	200325	E
JP 2003073222	A	20030312	JP 2002208770	A	20020717	200328	E
CN 1397265	A	20030219	CN 2002126330	A	20020717	200337	E
JP 2006008708	A	20060112	JP 2002208770	A	20020717	200605	E
			JP 2005274713	A	20050921		
EP 1279398	B1	20061227	EP 2002291581	A	20020625	200702	E
DE 60217020	E	20070208	DE 60217020	A	20020625	200723	E
			EP 2002291581	A	20020625		

Priority Applications (no., kind, date): FR 20019615 A 20010718; EP 2002291581 A 20020625

Patent Details						
Patent Number	Kind	Lan	Pgs	Draw	Filing Notes	
EP 1279398	A2	FR	31	0		
Regional Designated States,Original	AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI TR					
JP 2003073222	A	JA	24			
JP 2006008708	A	JA	33		Division of application	JP 2002208770
EP 1279398	B1	FR				
Regional Designated States,Original	AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE TR					
DE 60217020	E	DE			Application	EP 2002291581
					Based on OPI patent	EP 1279398

Alerting Abstract EP A2

NOVELTY - Cosmetic or dermatological composition comprises an aqueous phase containing a water-soluble or -dispersible copolymer with an AB diblock structure in which A is a water-soluble ionic polymer block making up at least 60 wt.% of the copolymer and B is a hydrophobic polymer block.

DESCRIPTION - An **INDEPENDENT CLAIM** is also included for a method for cosmetic treatment of a keratinic material, comprising applying the above composition to the keratinic material.

USE - The composition is useful as a skin, hair, scalp, eyelash, eyebrow, nail or mucosal care product, a make-up product, a sunscreen, a rinse-off or leave-on hair product or a cleansing product or make-up remover.

ADVANTAGE - The copolymer is easy to disperse in water and has reproducible gelling properties. The composition has a stable viscosity and good cosmetic properties.

Technology Focus

POLYMERS - Preferred Copolymer: Block A is a sodium polyacrylate block and block B is a polystyrene block (many other possible combinations of water-soluble, hydrophobic and neutral monomers are listed for both polymer blocks). Preferred Composition: The composition can also include a diblock copolymer of the type A'B in which A' is a neutral water-soluble polymer block (many possible monomer combinations listed). The composition can also include polyethylene glycol as a solvent and an alkyl polyglucoside or polyglycerolated fatty alcohol as foaming agent.

Original Publication Data by Authority

Original Abstracts:

The present patent application relates to a cosmetic and/or dermatological composition comprising at least one aqueous phase including at least one water-soluble or water-dispersible polymer, of diblock structure A-B in which A is an ionic water-soluble polymer block and B is a hydrophobic polymer block, the amount of polymer block A being greater than or equal to 60% of the total weight of the diblock polymer.

The invention also relates to the use of the said composition, especially in cosmetics for caring for, cleansing, protecting and/or making up the skin, keratin fibres and/or mucous membranes.

Basic Derwent Week: 200325

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-73222
(P2003-73222A)

(43) 公開日 平成15年3月12日 (2003.3.12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード(参考)
A 6 1 K 7/00		A 6 1 K 7/00	J 4 C 0 8 3
7/02		7/02	A 4 J 0 2 6
			Z
7/075		7/075	
7/08		7/08	

審査請求 有 請求項の数52 OL (全 24 頁) - 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2002-208770(P2002-208770)	(71) 出願人	391023932 ロレアル LOREAL フランス国パリ, リュ ロワイヤル 14
(22) 出願日	平成14年7月17日(2002.7.17)	(72) 発明者	フロランス・ラロレ フランス・75013・パリ・リュ・ブサンゴ ー・45
(31) 優先権主張番号	0 1 0 9 6 1 5	(74) 代理人	100064908 弁理士 志賀 正武 (外7名)
(32) 優先日	平成13年7月18日(2001.7.18)		
(33) 優先権主張国	フランス (F R)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ジブロックポリマーを含む局所的使用のための組成物

(57) 【要約】

【課題】 良好な化粧特性を備えた種々の質感を得ることを可能にし、容易に水中に溶解または分散し、パッチ間のゲル化特性に再現性があり、広範囲のpHに適応し、かつ、粘度が室温またはより高温で経時的に安定であり、適用時に柔軟かつ滑りがよく、貯蔵時に安定な、均質、非流動性、かつ流れにくい製品を提供する。

【解決手段】 ジブロック構造A-B（ここでAはイオン性の水溶性ポリマーブロックであり、Bは疎水性ポリマーブロックであり、かつ、ポリマーブロックAの量がジブロックポリマーの全重量の60%以上である）の少なくとも一つの水溶性または水分散性ポリマーを用いる。

【特許請求の範囲】

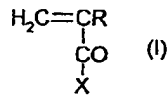
【請求項1】 ジブロック構造A-Bの少なくとも一つの水溶性または水分散性ポリマーを含む少なくとも一つの水相を含み、ここでAはイオン性の水溶性ポリマーブロックであり、Bは疎水性ポリマーブロックであり、かつ、ポリマーブロックAの量がジブロックポリマーの全重量の60%以上であることを特徴とする、化粧および/または皮膚科学組成物。

【請求項2】 ポリマーブロックAの量が、ジブロックポリマーの全重量の70%以上であることを特徴とする、請求項1記載の組成物。

【請求項3】 イオン性の水溶性ブロックAが、一以上の水溶性モノマー (I a) またはその塩から得られ、当該モノマー (I a) が、

- アクリル酸 (メタクリル酸)、
- スチレンスルホン酸、
- ビニルスルホン酸およびアリルスルホン酸 (メタリルスルホン酸)、
- ビニルホスホン酸、
- マレイン酸、
- イタコン酸、
- クロトン酸、
- ジメチルジアリルアンモニウムクロリド、
- メチルビニルイミダゾリウムクロリド、
- エチレン性カルボキシベタインまたはスルホベタイン、
- 以下の式 (I) :

【化1】



【式中、

-RはH、-CH₃、-C₂H₅および-C₃H₇から選択され；

-Xは、

--OR₁型のアルキルオキシド (ここで、R₁は、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1から6の炭素原子を含む炭化水素基であり、少なくとも一つのカルボキシラート、スルホン、スルファート、ホスファートおよび/または第四級アンモニウム (-N⁺R₂R₃R₄) 基で置換され、前記基R₂、R₃およびR₄は、互いに独立に、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1から6の炭素原子を含む炭化水素基であるが、ただしR₁+R₂+R₃+R₄の炭素原子の合計が6を越えることはなく；また前記基R₁は、任意に、ハロゲン原子；ヒドロキシル；カルボン酸；エーテル；第一級アミン；第二級アミン (-NHR₅)；または第三級アミン (-NR₅R₆) 基で置換され、ここで基R₅およびR₆は、互いに独立に、直鎖または分枝鎖状の、飽和

または不飽和の、1から6の炭素原子を含む炭化水素基であるが、ただしR₁+R₅+R₆の炭素原子の合計が6を越えることはない)；または

-基-NH₂、-NHR₇および-NR₇R₈ (ここで、基R₇およびR₈は、互いに独立に、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1から6の炭素原子を含む炭化水素基であるが、ただしR₇+R₈の炭素原子の合計が6を越えることはなく、前記基R₇および/またはR₈は、少なくとも一つのカルボキシラート、スルホン、スルファート、ホスファートおよび/または第四級アミン (-N⁺R₉R₁₀R₁₁) 基で置換され、前記基R₉、R₁₀およびR₁₁は、互いに独立に、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1から6の炭素原子を含む炭化水素基であるが、ただしR₇+R₈+R₉+R₁₀+R₁₁の炭素原子の合計が6を越えることがなく；また前記基R₇および/またはR₈は、任意に、ハロゲン原子；またはヒドロキシル；エーテル；カルボン酸；第一級アミン；第二級アミン (-NHR₅)；または第三級アミン (-NR₅R₆) 基で置換され、ここで基R₅およびR₆は上記と同じ意味であるが、ただしR₇+R₈+R₅+R₆の炭素原子の合計が6を越えることはない)；から選択され、

-置換基RおよびXは、式 (I) のモノマーが水溶性であるようなものである] の水溶性ビニルモノマー；および

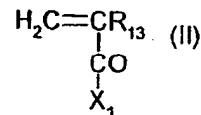
-これらのモノマーの混合物から選択されることを特徴とする、請求項1または2記載の組成物。

【請求項4】 イオン性の水溶性ブロックAが、疎水性モノマー (I b)、中性の水溶性モノマー (I c)、およびこれらの混合物から選択された一以上のモノマーから得られることを特徴とする、請求項3記載の組成物。

【請求項5】 疎水性モノマー (I b) が、

- スチレンとその誘導体；
- ビニルアセタート；
- 式CH₂=CHOR₁₂のビニルエーテル、ここでR₁₂は、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1から6の炭素原子を含む炭化水素基である；
- アクリロニトリル；
- カプロラクトン；
- 塩化ビニルおよび塩化ビニリデン；
- 不飽和シリコンモノマー；
- 以下の式 (II) :

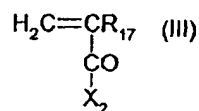
【化2】



【式中、

-R₁₃はH、-CH₃、-C₂H₅および-C₃H₇から選択され；

$-X_1$ は、
 $--OR_{14}$ 型のアルキルオキシド（ここで、 R_{14} は、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1 から 6 の炭素原子を含む炭化水素基である）；または
 $-NH_2$ 、 $-NHR_{15}$ および $-NR_{15}R_{16}$ （ここで、基 R_{15} および R_{16} は、互いに独立に、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1 から 6 の炭素原子を含む炭化水素基であるが、ただし $R_{15} + R_{16}$ の炭素原子の合計が 6 を越えることはない）；から選択され、
 $-$ 置換基 R_{13} および X_1 は、式 (II) のモノマーが疎水性であるようなものである] の疎水性ビニルモノマー；および
 $-$ これらのモノマーの混合物から選択されることを特徴とする、請求項 4 記載の組成物。
 【請求項 6】 中性のモノマー (I c) が、
 $-$ アクリルアミド (メタクリルアミド)、
 $-$ N-ビニルアセトアミドおよび N-メチル-N-ビニルアセトアミド、
 $-$ N-ビニルホルムアミドおよび N-メチル-N-ビニルホルムアミド、
 $-$ マレイン酸無水物、
 $-$ ビニルアミン、
 $-$ 4 ないし 9 の炭素原子を有する環状アルキル基を含む N-ビニラクトム、
 $-$ ビニルアルコール、
 $-$ 以下の式 (III) :
 【化 3】



[式中、
 $-R_{17}$ は H 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ および $-C_3H_7$ から選択され；
 $-X_2$ は、
 $--OR_{18}$ 型のアルキルオキシド（ここで、 R_{18} は、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1 から 6 の炭素原子を含む炭化水素基であり、任意に、ハロゲン原子；ヒドロキシル；カルボン酸；エーテル；第一級アミン；第二級アミン ($-NHR_{19}$)；または第三級アミン ($-NR_{19}R_{20}$) 基で置換され、ここで基 R_{19} および R_{20} は、互いに独立に、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1 から 6 の炭素原子を含む炭化水素基であるが、ただし $R_{18} + R_{19} + R_{20}$ の炭素原子の合計が 6 を越えることはない）；または
 $-$ 基 $-NH_2$ 、 $-NHR_{21}$ および $-NR_{21}R_{22}$ （ここで、基 R_{21} および R_{22} は、互いに独立に、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1 から 6 の炭素

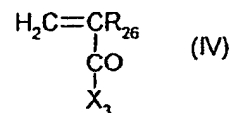
原子を含む炭化水素基であるが、ただし $R_{21} + R_{22}$ の炭素原子の合計が 6 を越えることはなく、前記基 R_{21} および R_{22} は、任意に、ハロゲン原子；カルボン酸；ヒドロキシル；エーテル；第一級アミン；第二級アミン ($-NHR_{23}$)；または第三級アミン ($-NR_{23}R_{24}$) 基で置換され、ここで基 R_{23} および R_{24} は、互いに独立に、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1 から 6 の炭素原子を含む炭化水素基であるが、ただし $R_{21} + R_{22} + R_{23} + R_{24}$ の炭素原子の合計が 6 を越えることはない）；から選択され、
 $-$ 置換基 R_{17} および X_2 は、式 (III) のモノマーが水溶性であるようなものである] の水溶性ビニルモノマー、および
 $-$ これらのモノマーの混合物から選択されることを特徴とする、請求項 4 または 5 記載の組成物。

【請求項 7】 イオン性の水溶性ブロック A が、イオン性の水溶性ポリマーであることを特徴とする、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 8】 イオン性の水溶性ブロック A がポリエーレンイミンであることを特徴とする、請求項 7 記載の組成物。

【請求項 9】 イオン性の水溶性ブロック A が、無機または有機塩基で、完全または部分的に中和されていることを特徴とする、請求項 1 ないし 8 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 10】 疎水性ブロック B が、
 $-$ スチレンとその誘導体、
 $-$ ビニルアセタート、
 $-$ 式 $CH_2=CHOR_{25}$ のビニルエーテル、ここで R_{25} は、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1 から 22 の炭素原子を含む炭化水素基である、
 $-$ アクリロニトリル、
 $-$ 塩化ビニルおよび塩化ビニリデン、
 $-$ カプロラクトン、
 $-$ アルケン、
 $-$ 不飽和シリコンモノマー、
 $-$ シリコン誘導体、
 $-$ 以下の式 (IV) :
 【化 4】



[式中、
 $-R_{26}$ は H 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ および $-C_3H_7$ から選択され；
 $-X_3$ は、
 $--OR_{27}$ 型のアルキルオキシド（ここで、 R_{27} は、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1 から 22 の炭素原子を含む炭化水素基であり、任意

に、ハロゲン原子；カルボキシラート、スルホン、スルファート、ホスファート、ヒドロキシル、カルボン酸、エーテル、第一級アミン、第二級アミン（ -NH R_{28} ）、第三級アミン（ $\text{-NR}_{28}\text{R}_{29}$ ）または第四級アンモニウム（ $\text{-N}^+\text{R}_{28}\text{R}_{29}\text{R}_{30}$ ）基で置換され、ここで基 R_{28} 、 R_{29} および R_{30} は、互いに独立に、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1から22の炭素原子を含む炭化水素基であるが、ただし $\text{R}_{27} + \text{R}_{28} + \text{R}_{29} + \text{R}_{30}$ の炭素原子の合計が22を越えることはない；あるいは R_{27} は好ましくは1から18の炭素原子を含有するペルフルオロアルキル基である）；または

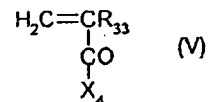
—基 -NH_2 、 -NHR_{31} および $\text{-NR}_{31}\text{R}_{32}$ （ここで、基 R_{31} および R_{32} は、互いに独立に、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1から22の炭素原子を含む炭化水素基であるが、ただし $\text{R}_{31} + \text{R}_{32}$ の炭素原子の合計が22を越えることはなく、前記基 R_{31} および R_{32} は、任意に、ハロゲン原子；ヒドロキシル、エーテル、カルボキシラート、スルホン、スルファート、ホスファート、カルボン酸、第一級アミン、第二級アミン（ -NHR_{28} ）、第三級アミン（ $\text{-NR}_{28}\text{R}_{29}$ ）または第四級アンモニウム（ $\text{-N}^+\text{R}_{28}\text{R}_{29}\text{R}_{30}$ ）基で置換され、ここで基 R_{28} 、 R_{29} および R_{30} は、上記と同じ意味であるが、ただし $\text{R}_{31} + \text{R}_{32} + \text{R}_{28} + \text{R}_{29} + \text{R}_{30}$ の炭素原子の合計が22を越えることはない；あるいは R_{31} および R_{32} は、互いに独立に、1から18の炭素原子を含むペルフルオロアルキル基である）；から選択され、
—置換基 R_{26} および X_3 は、式（IV）のモノマーが疎水性であるようなものである】の疎水性ビニルモノマー；および
—これらのモノマーの混合物から選択される一以上の疎水性モノマー（I d）から得られることを特徴とする、請求項1ないし9のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項11】 疎水性ブロックBが、以下のモノマー：

—アクリル酸（メタクリル酸）、
—スチレンスルホン酸、
—ビニルスルホン酸およびアリルスルホン酸（メタリルスルホン酸）、
—ビニルホスホン酸、
—マレイン酸無水物、
—マレイン酸、
—イタコン酸、
—クロトン酸、
—ジメチルジアリルアンモニウムクロリド、
—メチルビニルイミダゾリウムクロリド、
—アクリルアミド（メタクリルアミド）、
—N-ビニルアセトアミドおよびN-メチル-N-ビニルアセトアミド、

—N-ビニルホルムアミドおよびN-メチル-N-ビニルホルムアミド、
—4ないし9の炭素原子を有する環状アルキル基を含むN-ビニラクトム、
—ビニルアルコール、
—2-ビニルピリジンおよび4-ビニルピリジン；
—以下の式（V）：

【化5】



【式中、

— R_{33} はH、 -CH_3 、 $\text{-C}_2\text{H}_5$ および $\text{-C}_3\text{H}_7$ から選択され；
— X_4 は、
— -OR_{34} 型のアルキルオキシド（ここで、 R_{34} は、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1から6の炭素原子を含む炭化水素基であり、任意に、ハロゲン原子；カルボキシラート、カルボン酸、スルホン、スルファート、ホスファート、ヒドロキシル、エーテル、第一級アミン、第二級アミン（ -NHR_{35} ）、第三級アミン（ $\text{-NR}_{35}\text{R}_{36}$ ）または第四級アンモニウム（ $\text{-N}^+\text{R}_{35}\text{R}_{36}\text{R}_{37}$ ）基で置換され、ここで基 R_{35} 、 R_{36} および R_{37} は、互いに独立に、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1から6の炭素原子を含む炭化水素基であるが、ただし $\text{R}_{34} + \text{R}_{35} + \text{R}_{36} + \text{R}_{37}$ の炭素原子の合計が6を越えることはない）；または
—基 -NH_2 、 -NHR_{38} および $\text{-NR}_{38}\text{R}_{39}$ （ここで、基 R_{38} および R_{39} は、互いに独立に、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1から6の炭素原子を含む炭化水素基であるが、ただし $\text{R}_{38} + \text{R}_{39}$ の炭素原子の合計が6を越えることはなく、前記基 R_{38} および/または R_{39} は、任意に、ハロゲン原子；カルボキシラート；カルボン酸；スルホン；スルファート；ホスファート；ヒドロキシル；エーテル；第一級アミン；第二級アミン（ -NHR_{35} ）；第三級アミン（ $\text{-NR}_{35}\text{R}_{36}$ ）または第四級アンモニウム（ $\text{-N}^+\text{R}_{35}\text{R}_{36}\text{R}_{37}$ ）基で置換され、ここで基 R_{35} 、 R_{36} および R_{37} は、上記と同じ意味であるが、ただし $\text{R}_{38} + \text{R}_{39} + \text{R}_{35} + \text{R}_{36} + \text{R}_{37}$ の炭素原子の合計が6を越えることはない）；から選択され、
—置換基 R_{33} および X_4 は、式（V）のモノマーが水溶性であるようなものである】の水溶性ビニルモノマー、および
—これらのモノマーの混合物またはこれらの塩から選択される、一以上のイオン性または中性の水溶性モノマー（I e）から得られることを特徴とする、請求項10記載の組成物。

【請求項12】 ジブロックポリマーが、1000g/molから500000g/molの範囲のモル質量を有することを特徴とする、請求項1ないし11のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項13】 ジブロックポリマーが、2000g/molから300000g/molの範囲のモル質量を有することを特徴とする、請求項1ないし12のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項14】 イオン性ポリマーブロックAが全体的に水溶性であり、ポリマーブロックBが全体的に疎水性であることを特徴とする、請求項1ないし3、7ないし10、12および13のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項15】 ジブロックポリマーが、ブロックAとしてポリアクリル酸ナトリウム、ブロックBとしてポリスチレンを含むことを特徴とする、請求項14記載の組成物。

【請求項16】 ジブロックポリマーの量が、組成物の全重量に対して0.01から20重量%の範囲であることを特徴とする、請求項1ないし15のいずれか一項に記載の組成物。

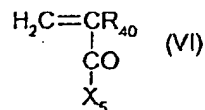
【請求項17】 さらに、少なくとも一つの中性ジブロック水溶性または水分散性ポリマーA'-B（ここで、A'は中性の水溶性ポリマーブロックであり、Bは請求項10または11に記載の疎水性ポリマーブロックである）を含むことを特徴とする、請求項1ないし16のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項18】 イオン性ジブロックポリマーA-Bが、ポリマーA-BおよびA'-Bの全体量に対して10重量%より多いことを特徴とする、請求項17記載の組成物。

【請求項19】 ブロックA'が、以下のモノマー（I f）：

- アクリルアミド（メタクリルアミド）、
- N-ビニルアセトアミドおよびN-メチル-N-ビニルアセトアミド、
- N-ビニルホルムアミドおよびN-メチル-N-ビニルホルムアミド、
- 4ないし9の炭素原子を有する環状アルキル基を含むN-ビニラクトム、
- ビニルアルコール、
- マレイン酸無水物、
- ビニルアミン、
- 以下の式（VI）：

【化6】



【式中、

-R₄₀はH、-CH₃、-C₂H₅および-C₃H₇か

ら選択され；

-X₅は、

--OR₄₁型のアルキルオキシド（ここで、R₄₁は、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1から6の炭素原子を含む炭化水素基であり、任意に、ハロゲン原子；カルボン酸；ヒドロキシル；エーテル；第一級アミン；第二級アミン（-NHR₄₂）；または第三級アミン（-NR₄₂R₄₃）基で置換され、ここで基R₄₂およびR₄₃は、互いに独立に、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1から6の炭素原子を含む炭化水素基であるが、ただしR₄₁+R₄₂+R₄₃の炭素原子の合計が6を越えることはない）；または

-基-NH₂、-NHR₄₄および-NR₄₄R₄₅（ここで、基R₄₄およびR₄₅は、互いに独立に、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1から6の炭素原子を含む炭化水素基であるが、ただしR₄₄+R₄₅の炭素原子の合計が6を越えることはなく、前記基R₄₄およびR₄₅は、任意に、ハロゲン原子；カルボン酸；ヒドロキシル；エーテル；第一級アミン；第二級アミン（-NHR₄₆）；または第三級アミン（-NR₄₆R₄₇）基で置換され、ここで基R₄₆およびR₄₇は、互いに独立に、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1から6の炭素原子を含む炭化水素基であるが、ただしR₄₄+R₄₅+R₄₆およびR₄₇の炭素原子の合計が6を越えることはない）；から選択され、

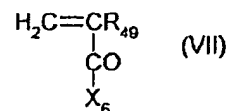
-置換基R₄₀およびX₅は、式（VI）のモノマーが水溶性であるようなものである]の水溶性ビニルモノマー、および

-これらのモノマーの混合物から選択される、一以上の水溶性モノマーから得られることを特徴とする、請求項17または18記載の組成物。

【請求項20】 中性の水溶性ブロックA'が、以下のモノマー：

- スチレンとその誘導体；
- ビニルアセタート；
- 式CH₂=CHOR₄₈のビニルエーテル、ここでR₄₈は、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1から6の炭素原子を含む炭化水素基である；
- アクリロニトリル；
- カプロラクトン；
- 塩化ビニルおよび塩化ビニリデン；
- 不飽和シリコンモノマー；
- 以下の式（VII）：

【化7】



【式中、
 $-R_{49}$ はH、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ および $-C_3H_7$ から選択され；
 $-X_6$ は、
 $--OR_{50}$ 型のアルキルオキシド（ここで、 R_{50} は、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1から6の炭素原子を含む炭化水素基である）；または
 $-基-NH_2$ 、 $-NHR_{51}$ および $-NR_{51}R_{52}$ （ここで、基 R_{51} および R_{52} は、互いに独立に、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1から6の炭素原子を含む炭化水素基であるが、ただし $R_{51}+R_{52}$ の炭素原子の合計が6を越えることはない）；から選択され、
 $-置換基R_{49}$ および X_6 は、式（VII）のモノマーが疎水性であるようなものである】の疎水性ビニルモノマー；および
 $-これらのモノマーの混合物から選択される一以上の疎水性モノマー（I g）から得られることを特徴とする、請求項19記載の組成物。$

【請求項21】 中性のジブロックポリマーが、1000 g/molから500000 g/molの範囲のモル質量を有することを特徴とする、請求項17ないし20のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項22】 ジブロックポリマーA'-Bの中性の親水性ブロックA'の量が、ジブロックポリマーの全重量の50%より多いことを特徴とする、請求項17ないし21のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項23】 生理学的に許容できる媒体を含むことを特徴とする、請求項1ないし22のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項24】 親水性有機溶媒、親油性有機溶媒、および両親媒性溶媒、並びにこれらの混合物からなる群から選択される少なくとも一つの有機溶媒をさらに含むことを特徴とする、請求項1ないし23のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項25】 有機溶媒が、1ないし8の炭素原子を含むモノアルコール、ポリオール、モノアルキルおよびジアルキルイソソルビド、ポリエチレングリコール、エチレングリコールエーテル、プロピレングリコールエーテル、ポリオールエーテル、ポリオールエステル、脂肪酸アルキルエステルおよびこれらの混合物からなる群から選択されることを特徴とする、請求項24記載の組成物。

【請求項26】 有機溶媒が、組成物の全重量の5から50%を占めることを特徴とする、請求項24または25記載の組成物。

【請求項27】 溶液、ゲル、またはエマルジョンを構成することを特徴とする、請求項1ないし26のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項28】 少なくとも一つの油相を含むことを特

徴とする、請求項1ないし26のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項29】 油相が少なくとも一つの油を含むことを特徴とする、請求項28記載の組成物。

【請求項30】 O/W、W/O、W/O/WまたはO/W/Oエマルジョンを構成することを特徴とする、請求項1ないし26、28および29のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項31】 ゲル化剤および/または増粘剤；ポリマー；発泡界面活性剤；モイスチャライザー；皮膚軟化剤；親水性または親油性活性剤；フリーラジカル捕捉剤；金属イオン封鎖剤；酸化防止剤；防腐剤；酸性化または塩基性化剤；香料；顔料；フィラー；被膜形成剤；染料；およびこれらの混合物からなる群から選択された少なくとも一つのアジュバントをさらに含むことを特徴とする、請求項1ないし31のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項32】 活性剤が、タンパク加水分解物；炎症症剤；ポリオール；糖誘導体；天然抽出物；プロシアニドールオリゴマー；ビタミン；尿素；カフェイン；脱色剤；サリチル酸とその誘導体； α -ヒドロキシ酸；レチノイド；サンスクリーン剤；ヒドロコルチゾン；メラトニン；藻類、菌類、植物、酵母または細菌の抽出物；酵素；DHEAとその誘導体および代謝物；抗菌活性剤；つや消し剤；テンション剤；およびこれらの混合物から選択されることを特徴とする、請求項31記載の組成物。

【請求項33】 活性剤が、ビタミンA、ビタミンC、ビタミンE、ビタミンB5、ビタミンB3、これらの誘導体、およびこれらの混合物から選択されることを特徴とする、請求項32記載の組成物。

【請求項34】 活性剤が、トリクロサン、トリクロカルバン、サリチル酸とその誘導体、およびこれらの混合物から選択されることを特徴とする、請求項32または33記載の組成物。

【請求項35】 活性剤が、有機スクリーニング剤および物理的日焼け止めスクリーニング剤、並びにこれらの混合物から選択されるサンスクリーン剤であることを特徴とする、請求項32ないし34のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項36】 有機スクリーニング剤が、パラ-アミノ安息香酸誘導体；サリチル酸誘導体；ジベンゾイルメタン誘導体；桂皮酸誘導体； β 、 β' -ジフェニルアクリレート誘導体；ベンゾフェノン誘導体；ベンジリデンシヨウノウ誘導体；フェニルベンズイミダゾール誘導体；トリアジン誘導体；フェニルベンゾトリアゾール誘導体；アントラニル誘導体；イミダゾリン誘導体；ペンザルマロナート誘導体；およびこれらの混合物から選択されることを特徴とする、請求項35記載の組成物。

【請求項37】 物理的日焼け止めスクリーニング剤

が、酸化チタンおよび酸化亜鉛、並びにこれらの混合物から選択されることを特徴とする、請求項35記載の組成物。

【請求項38】 発泡界面活性剤が、非イオン性、アニオン性、両性および双性イオン性界面活性剤、並びにこれらの混合物から選択されることを特徴とする、請求項31記載の組成物。

【請求項39】 発泡界面活性剤が、アルキルポリグリコシド；マルトースエステル；ポリグリセロール化脂肪アルコール；グルカミン誘導体；カルボキシラート；アミノ酸誘導体；アルキルスルファート；アルキルエーテルスルファート；スルホナート；イセチオナートおよびアシルイセチオナート；タウラート；スルホスクシナート；アルキルスルホアセタート；ホスファートおよびアルキルホスファート；ポリペプチド；アルキルポリグリコシドのアニオン性誘導体；脂肪酸石けん；ペタイン；N-アルキルアミドペタイン；グリシン誘導体；スルタイン；アルキルポリアミノカルボキシラート；アルキルアンホアセタート；およびこれらの混合物から選択されることを特徴とする、請求項38記載の組成物。

【請求項40】 水相に分散された油相を含む水中油型エマルジョンの形態の化粧および／または皮膚科学組成物であって、組成物の全重量に対して0から約1重量%の乳化界面活性剤を含み、かつ、請求項1ないし26および28ないし39のいずれか一項に記載の組成物に係るものであることを特徴とする組成物。

【請求項41】 ケラチン物質のケア、トリートメント、保護、洗浄、メイクアップ除去および／またはメイクアップ製品を構成することを特徴とする、請求項1ないし40のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項42】 ケラチン物質が皮膚であることを特徴とする、請求項41記載の組成物。

【請求項43】 皮膚、髪、頭皮、睫毛、眉毛、爪または粘膜のケア製品としての、請求項1ないし40のいずれか一項に記載の化粧品組成物の美容的使用。

【請求項44】 メイクアップ製品としての、請求項1ないし40のいずれか一項に記載の化粧品組成物の美容的使用。

【請求項45】 抗日光製品としての、請求項1ないし40のいずれか一項に記載の化粧品組成物の美容的使用。

【請求項46】 リンスアウトまたはリープイン製品としての、請求項1ないし40のいずれか一項に記載の化粧品組成物の美容的使用。

【請求項47】 皮膚および／または目からメイクアップを除去および／または洗浄するための製品としての、請求項1ないし40のいずれか一項に記載の化粧品組成物の美容的使用。

【請求項48】 請求項1ないし40のいずれか一項に記載の化粧品組成物をケラチン物質に適用することを特

徴とする、ケラチン物質を処理するための美容処理方法。

【請求項49】 ケラチン物質が皮膚であることを特徴とする、請求項48記載の方法。

【請求項50】 ジブロック構造A-Bの少なくとも一つの水溶性または水分散性ポリマーの使用であって、前記Aがイオン性の水溶性ポリマーブロックであり、Bが疎水性ポリマーブロックであり、かつ、ポリマーブロックAの量が、ジブロックポリマーA-Bの全重量の60%以上であるポリマーの、少なくとも一つの水相を含む化粧および／または皮膚科学組成物をゲル化するための使用。

【請求項51】 イオン性ポリマーブロックAが全体的に親水性であり、ポリマーブロックBが全体的に疎水性であることを特徴とする、請求項50記載の使用。

【請求項52】 組成物が、さらに、水溶性または水分散性ジブロックポリマーA'-B（ここで、A'は中性の水溶性ポリマーブロックであり、Bは疎水性ポリマーブロックである）を含むことを特徴とする、請求項50または51記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、少なくとも一つのジブロックポリマーを含む少なくとも一つの水相を含む化粧および／または皮膚科学的組成物、および、その化粧または皮膚科学における使用、特に、ケラチン物質（皮膚、粘膜、またはケラチン繊維、例えば髪および睫毛）をケア、洗浄、保護および／またはメイクアップするための使用に関する。

【0002】

【従来の技術】化粧品組成物、特に、ヒトの皮膚または髪をケアまたは洗浄するための化粧品組成物は、通常、一以上の増粘剤またはゲル化剤を用いてゲル化、すなわち増粘された水相を含む。これらは、例えば、油相を含むしきい水溶液であるローション、または、水性連続相中に分散された脂肪相または油相を含む直接的な水中油型（O/W）エマルジョン、もしくは油性連続相中に分散された水相を含む油中水型（W/O）の逆転したエマルジョンであってもよいエマルジョンとすることができる。ここで、用語“エマルジョン”とは、乳化界面活性剤の不在下で得られた分散物と、乳化界面活性剤の存在下で得られたエマルジョンの両方を意味する。

【0003】水中油型エマルジョンは、連続外部相に水が存在することにより、油中水型エマルジョン系よりも、皮膚に適用した際に、より柔らかく、より脂っぽくなく、よりフレッシュかつ軽い感触を与えることから、化粧品分野で最も多く求められているエマルジョンである。

【0004】水相をゲル化するために用いられる化合物の性質、および組成物中におけるそれらの含量は、所望

のタイプの質感に応じて選択され、流動的なローションから、乳液またはクリームを構成しうる多少濃厚なエマルジョンまでの範囲とすることができる。化粧品に用いられる主な増粘剤またはゲル化剤は、以下の化合物から選択される：

—天然ポリマー、例えばキサンタンガムおよびグアーガム、またはセルロース誘導体、デンプンおよびアルギナート。これらの化合物は、増粘剤またはゲル化剤として単独で用いるのに十分良好な化粧特性を与えない。さらに、その天然源は、ゲル化能が不定であることにより、原料バッチ間での再現性の問題を引き起こしうる。

—架橋重合ゲル化剤、例えばGoodrich社から市販されているカルボポール(Carbopols)、あるいは、架橋しかつ少なくとも部分的に中和された2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ポリマー、例えば、Clariant社からHostacerinAMPSの商品名で市販されている製品。しかしながら、これらの架橋したゲル化剤は、水相または油相に分散させるための特定のプロトコールが、再現性のあるレベルの粘度を得るために行われることを必要とする。種々のゲル化剤が、これらの分散の問題を制限するために提案されている。例えば、ETDカルボポール(特定の“分散容易性(easy to disperse)”カルボポール)、あるいは、ある油または油の混合物に分散された架橋したゲル化剤、例えば、SEPPIC社からSepigel305の商品名で市販されているポリアクリルアミドである。しかしながら、水中にETDカルボポールを分散させるには、そのポリマーを膨潤させるための特別なプロトコールが行われる必要があり、一方、油中分散物として提供されるゲル化剤は、組成物に油相と界面活性剤を導入する必要がある。

【0005】さらに、上記ゲル化剤は、エマルジョンの連続相中に、分散された相の顆粒を安定化させることができる両親媒特性を有しない。かくして、安定なエマルジョンを得るために乳化界面活性剤を導入するか、または少量の油(一般に10%未満)だけを導入し、かつ高度にゲル化した質感を設計する必要がある。しかしながら、皮膚、目および頭皮に関する無害性を改善するために、エマルジョンにおける乳化界面活性剤の量を低減する方向で努力が続けられている。さらに、製剤における最大の可能な自由度を有すること、すなわち、添加された油の量および組成物の最終的な粘度(より大きいまたはより小さい程度のゲル化)に関わらず安定な組成物を得ること、が求められている。

【0006】架橋した両親媒性ゲル化剤、例えば、Goodrich社からPemulenの商品名で市販されている製品が存在し、これらは、大量の油画分を添加可能にするが、ゲル化および化粧特性が大きくなり、かつ/または良好でないことから、一般的に他の親水性ゲル化剤の存在下で使用される。

【0007】かくして、依然として、広範囲の質感を得

るために水相をゲル化し、水中に分散し易く、増粘/ゲル化力に再現性があり、好ましくはさらにゲル化特性と乳化特性の両方を備えた、良好な化粧特性を備えた化合物が必要とされている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本願出願人は、本発明の目的を達成できる新規ファミリーのブロックポリマーを予期することなく見出した。これらのブロックポリマーは、ジブロック構造A-Bの水溶性または水分散性ポリマーであって、ここでAはイオン性の水溶性ポリマーブロックであり、Bは疎水性ポリマーブロックであり、ここでイオン性ポリマーブロックAは、ポリマーの全重量に対して60重量%以上、好ましくは70重量%以上である。これらのポリマーは、15%未満の重量濃度で、水相-ゲル化特性を有する。これらのポリマーは、良好な化粧特性を備えた広範囲の質感を得ることを可能にする。これらのポリマーは、容易に水中に溶解または分散し、得られたゲル化特性は、あるバッチと別のバッチとの間で再現性がある。

【0009】これらのポリマーは、そのpHを広範囲に変化させることができ、その一方で、その粘度が室温またはより高温で経時的に安定のままである、水相を含む化粧または皮膚科学的組成物を調製することも可能にする。また、これらは、適用時に柔軟かつ滑りがよく、貯蔵時に安定な、均質の、非流動性の、流れにくい製品を調製することを可能にする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、ジブロック構造A-Bの少なくとも一つの水溶性または水分散性ポリマーであって、ここでAはイオン性の水溶性ポリマーブロックであり、Bは疎水性ポリマーブロックであり、かつ、ポリマーブロックAの量がジブロックポリマーの全重量の60%以上であるポリマーを含む少なくとも一つの水相を含むことを特徴とする、化粧および/または皮膚科学組成物に関する。

【0011】少なくとも60%の比率のポリマーブロックAが、ポリマーの良好なゲル化特性を得ることを可能にする。

【0012】さらに、本発明のある好ましい実施態様によれば、ゲル化剤として本発明に従って用いられるジブロックポリマーは、全体として親水性、すなわち全体として水溶性である、すなわち疎水性モノマーを完全に含まない、イオン性の水溶性ポリマーブロックAと、全体として疎水性の、すなわち親水性モノマーを完全に含まない疎水性ポリマーブロックBとを含む。

【0013】好ましいジブロックポリマーは、全体として水溶性のイオン性ポリマーブロックAと全体として疎水性のポリマーブロックBとを含み、合成が容易であり、かつ、より低濃度で他と同等に良好なゲル化を与えるという利点を有する。

【0014】かくして、本発明に係る組成物は、好ましくは、ジブロック構造A-Bの少なくとも一つの水溶性または水分散性ポリマーであって、ここでAは全体的に水溶性のイオン性ポリマーブロックであり、Bは全体的に疎水性のポリマーブロックであり、かつ、ポリマーブロックAの量が、ジブロックポリマーの全重量の60%以上であるポリマーを含む少なくとも一つの水相を含む。

【0015】本発明に従って用いられるジブロックポリマー、および特に、全体的に水溶性のイオン性ポリマーブロックAと全体的に疎水性のポリマーブロックBとを含む好ましいポリマーは、局所的適用のための組成物、特に化粧または皮膚科学的組成物の、水相の満足できるゲル化を得ることを可能にする。

【0016】また、本発明の主題は、少なくとも一つの水相を含む化粧および/または皮膚科学組成物をゲル化するための、ジブロック構造A-Bの少なくとも一つの水溶性または水分散性ポリマーの使用であって、ここでAはイオン性の水溶性ポリマーブロックであり、Bは疎水性ポリマーブロックであり、かつ、ポリマーブロックAの量が、ジブロックポリマーの全重量の60%以上である。

【0017】好ましくは、本発明の主題は、少なくとも一つの水相を含む化粧または皮膚科学組成物をゲル化するための、ジブロック構造A-Bの少なくとも一つの水溶性または水分散性ポリマーの使用であって、ここでAは全体的に水溶性のイオン性ポリマーブロックであり、Bは全体的に疎水性のポリマーブロックであり、かつ、ポリマーブロックAの量が、ジブロックポリマーの全重量の60%以上である。

【0018】上述したように、本発明に従って用いられるジブロックポリマーは、水相の良好なゲル化を得ることを可能にする。さらに、このゲル化力は、界面活性剤の存在下で、それらが非イオン性であろうとイオン性（アニオン性またはカチオン性）であろうと、そして、それらが乳化界面活性剤であろうと洗浄性界面活性剤（または起泡性界面活性剤）であろうと、殆ど変化しないという利点を有する。界面活性剤の量が高い（1%より大きい）場合には、ゲル化力は維持されるが、低下するかもしれない。

【0019】さらに、本願出願人は、予期することなく、ジブロック構造A-Bの本発明に係るポリマーであって、ここでAは全体的に水溶性のイオン性のポリマーブロックであり、Bは全体的に疎水性のポリマーブロックであり、かつ、ポリマーブロックAの量が、ジブロックポリマーの全重量の60%以上であるポリマーが、乳化特性を有し、かつ、乳化界面活性剤を含まないエマルジョンまたは少量の乳化界面活性剤（組成物の全重量に対して0から約1重量%、好ましくは0.5重量%未満）を含むエマルジョンを調製するために使用できるこ

とを見出した。

【0020】かくして、本発明の別の主題は、水中油型エマルジョンの形態の化粧および/または皮膚科学組成物であって、0から約1重量%の乳化界面活性剤を含み、かつ、上記組成物に係ること、すなわち、その水相が、ジブロック構造A-Bの水溶性または水分散性ポリマーであって、ここでAはイオン性の水溶性ポリマーブロックであり、Bは疎水性ポリマーブロックであり、かつ、ポリマーブロックAの量が、ジブロックポリマーの全重量の60%以上であるポリマーを含むこと、を特徴とする組成物である。かくして得られたエマルジョンは、乳化界面活性剤を含まないエマルジョンと考えられる。

【0021】またさらに、本願出願人は、予期せぬことに、ジブロック構造A-Bの水溶性または水分散性ポリマーであって、ここでAがイオン性の水溶性ポリマーブロックであり、Bが疎水性ポリマーブロックであり、かつ、ポリマーブロックAの量がジブロックポリマーの全重量の60%以上であるポリマーを、水溶性または水分散性の中性ジブロックポリマーA'-B（ここで、A'は中性の水溶性ポリマーブロックであり、Bは疎水性のポリマーブロックである）と共に用いた場合に、相乗的ゲル化が起こることも見出した。

【0022】かくして、本発明の主題は、化粧および/または皮膚科学的組成物であって、ジブロック構造A-Bの少なくとも一つの水溶性または水分散性ポリマーであって、ここでAがイオン性の水溶性ポリマーブロックであり、Bが疎水性ポリマーブロックであり、かつ、ポリマーブロックAの量がジブロックポリマーの全重量の60%以上であるポリマーと、少なくとも一つの水溶性または水分散性の中性ジブロックポリマーA'-B（ここで、A'は中性の水溶性ポリマーブロックであり、Bは疎水性のポリマーブロックである）とを含む少なくとも一つの水相を含むことを特徴とする組成物である。

【0023】本件特許出願では、表現“水溶性または水分散性”とは、25℃で、1%の重量濃度で水相に導入した場合に、肉眼で見て均質かつ透明な溶液、すなわち、500nmの波長で、1cmの厚みのサンプルを通して、少なくとも70%、好ましくは少なくとも80%の最大光透過率を有する溶液の製造を可能にするポリマーを意味する。

【0024】本件特許出願では、表現“ポリマーブロック”とは、そのモル質量が、400g/molより高い、好ましくは800g/molより高いポリマー（ホモポリマーまたはコポリマー）を意味する。

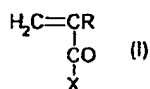
【0025】本件特許出願では、表現“疎水性ブロック”とは、25℃で、1%の重量濃度で炭化水素溶媒に導入した場合に、肉眼で見て均質かつ透明な溶液、すなわち、500nmの波長で、1cmの厚みのサンプルを通して、少なくとも70%、好ましくは少なくとも80

%の最大光透過率を有する溶液の製造を可能にするポリマー（ホモポリマーまたはコポリマー）を意味する。ここで用いられる炭化水素溶媒は、25℃で測定して、50未満の誘電率を有する；この溶媒は、特に、アルカン、例えばシクロヘキサン（誘電率：2.02）；芳香族溶媒、例えばエチルベンゼン（誘電率：2.4）；ケトン、例えばシクロヘキサノン（誘電率：18.3）；エーテル、例えばジエチルエーテル（誘電率：4.4）；アルコール、例えばシクロヘキサノール（誘電率：15.0）；クロロヒドロカーボン溶媒、例えばジクロロメタン（誘電率：9.08）；アミド、例えばジメチルホルムアミド；およびエステル、例えばエチルアセテート（誘電率：6.02）から選択できる。

【0026】本発明の組成物は局所的適用を意図していることから、生理学的に許容できる媒体、すなわち全てのケラチン物質、例えば皮膚、爪、粘膜、および髪、または他のあらゆる領域の身体の皮膚と適合する媒体を含む。

【0027】本発明の組成物で用いられる、ジブロック構造A-Bの水溶性または水分散性ポリマーでは、イオン性水溶性ブロックAは、一以上の水溶性モノマー（Ia）またはその塩、例えば、
 -アクリル酸（メタクリル酸）、
 -スチレンスルホン酸、
 -ビニルスルホン酸およびアリルスルホン酸（メタリルスルホン酸）、
 -ビニルホスホン酸、
 -マレイン酸、
 -イタコン酸、
 -クロトン酸、
 -メチルジアリルアンモニウムクロリド、
 -ジメチルビニルイミダゾリウムクロリド、
 -例えば、アミン基を含むエチレン性不飽和モノマーを、化学変化を起こしやすいハロゲンを含むカルボン酸のナトリウム塩、例えばクロロ酢酸ナトリウム、または環状スルホン、例えばプロパンスルホン、を用いて第四級化することにより得られる、エチレン性カルボキシペタインまたはスルホペタイン、
 -以下の式（I）：

【化8】



【式中、
 -RはH、-CH₃、-C₂H₅および-C₃H₇から選択され；
 -Xは、
 -OR₁型のアルキルオキシド（ここで、R₁は、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1から6の炭素原子を含む炭化水素基であり、少なくとも一つのカル

ボキシレート（CO₂⁻）および/またはスルホン（-SO₃⁻）および/またはスルファート（-SO₄⁻）および/またはホスファート（-PO₄H₂⁻）および/または第四級アンモニウム（-N⁺R₂R₃R₄）基で置換され、前記基R₂、R₃およびR₄は、互いに独立に、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1から6の炭素原子を含む炭化水素基であるが、ただしR₁+R₂+R₃+R₄の炭素原子の合計が6を越えることはない。さらに、前記基R₁は、任意に、ハロゲン原子（ヨウ素、臭素、塩素またはフッ素）；ヒドロキシル（-OH）；カルボン酸（-COOH）；エーテル（-O-）；第一級アミン（-NH₂）；第二級アミン（-NHR₅）；第三級アミン（-NR₅R₆）基で置換され、ここで基R₅およびR₆は、互いに独立に、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1から6の炭素原子を含む炭化水素基であるが、ただし、R₁+R₅+R₆の炭素原子の合計が6を越えることはない）、（挙げることのできるエステル基を含むビニルモノマー（X=OR₁）の例は、第四級ジメチルアミノエチルメタクリレートである（DMAEMA））、または

-基-NH₂、-NHR₇および-NR₇R₈（ここで、基R₇およびR₈は、互いに独立に、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1から6の炭素原子を含む炭化水素基であるが、ただしR₇+R₈の炭素原子の合計が6を越えることはなく、前記基R₇および/またはR₈は、少なくとも一つのカルボキシレート（COO⁻）および/またはスルホン（-SO₃⁻）および/またはスルファート（-SO₄⁻）および/またはホスファート（-PO₄H₂⁻）および/または第四級アミン（-N⁺R₉R₁₀R₁₁）基で置換され、前記基R₉、R₁₀およびR₁₁は、互いに独立に、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1から6の炭素原子を含む炭化水素基であるが、ただしR₇+R₈+R₉+R₁₀+R₁₁の炭素原子の合計が6を越えることがない。さらに、前記基R₇および/またはR₈は、任意に、ハロゲン原子（ヨウ素、臭素、塩素またはフッ素）；ヒドロキシル（-OH）；カルボン酸（-COOH）；エーテル（-O-）；第一級アミン（-NH₂）；第二級アミン（-NHR₅）；第三級アミン（-NR₅R₆）基で置換され、ここで基R₅およびR₆は上記と同じ意味であるが、ただしR₇+R₈+R₅+R₆の炭素原子の合計が6を越えることはない）；（挙げることのできるアミド基を含むビニルモノマーの例は、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸（AMPS）およびアクリル（またはメタクリル）アミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリド（APTACおよびMAPTAC）である）から選択され、
 -置換基RおよびXは、式（I）のモノマーが水溶性であるようなものである】の水溶性ビニルモノマー；およ

び

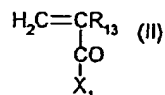
—これらのモノマー (I a) の混合物から得られる。

【0028】上記のそして常に存在する水溶性モノマー (I a) に加えて、本発明のポリマーのイオン性の水溶性ブロックAは、疎水性モノマー (I b)、中性の水溶性モノマー (I c) およびこれらの混合物から選択される一以上のモノマーから任意に得ることができる。任意に存在する疎水性モノマーは、ブロックAが水溶性であるのに十分低い量とすべきである。

【0029】イオン性の水溶性ブロックAに用いることができる疎水性モノマー (I b) の例としては、以下のもの：

- スチレンとその誘導体、例えば4-ブチルスチレン、 α -メチルスチレンおよびビニルトルエン；
- 式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OCOCH}_3$ のビニルアセタート；
- 式 $\text{CH}_2=\text{CHOR}_{12}$ のビニルエーテル、ここで R_{12} は、直鎖または分枝鎖状の、1から6の炭素原子を含む飽和または不飽和の炭化水素基である；
- アクリロニトリル；
- カプロラクトン；
- 塩化ビニルおよび塩化ビニリデン；
- 不飽和シリコンモノマー、例えばメタクリルオキシプロピルトリス (トリメチルシロキシ) シランおよびシリコンメタクリルアミド；
- 以下の式 (II)：

【化9】



【式中、

— R_{13} はH、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ および $-\text{C}_3\text{H}_7$ から選択され；

— X_1 は、

— $-\text{OR}_{14}$ 型のアルキルオキシド、ここで、 R_{14} は、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1から6の炭素原子を含む炭化水素基である。挙げることのできるエステル基を含むビニルモノマーは、メチルメタクリラート、エチルメタクリラート、n-ブチルアクリラート (メタクリラート)、tert-ブチルアクリラート (メタクリラート)、シクロヘキシルアクリラート、イソボルニルアクリラート、および2-エチルヘキシルアクリラートである。または、

—基 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}_{15}$ および $-\text{NR}_{15}\text{R}_{16}$ であって、ここで、基 R_{15} および R_{16} は、互いに独立に、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1から6の炭素原子を含む炭化水素基であるが、ただし $\text{R}_{15} + \text{R}_{16}$ の炭素原子の合計が6を越えることはない。から選択され、

—置換基 R_{13} および X_1 は、式 (II) のモノマーが疎

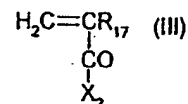
水性であるようなものである] の疎水性ビニルモノマー；および

—これらのモノマーの混合物を挙げるができる。

【0030】挙げることができる中性の水溶性モノマー (I c) の例は、

- アクリルアミド (メタクリルアミド)、
- N-ビニルアセトアミドおよびN-メチル-N-ビニルアセトアミド、
- N-ビニルホルムアミドおよびN-メチル-N-ビニルホルムアミド、
- マレイン酸無水物、
- ビニルアミン、
- 4ないし9の炭素原子を有する環状アルキル基を含むN-ビニルラクタム、例えばN-ビニルピロリドン、N-ブチロラクタムおよびN-ビニルカプロラクタム、
- 式 $\text{CH}_2=\text{CHOH}$ のビニルアルコール、
- 以下の式 (III)：

【化10】



【式中、

— R_{17} はH、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ および $-\text{C}_3\text{H}_7$ から選択され；

— X_2 は、

— $-\text{OR}_{18}$ 型のアルキルオキシドであって、ここで、 R_{18} は、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1から6の炭素原子を含む炭化水素基であり、任意に、ハロゲン原子 (ヨウ素、臭素、塩素またはフッ素)；カルボン酸 ($-\text{COOH}$)；ヒドロキシル ($-\text{OH}$)；エーテル ($-\text{O}-$)；第一級アミン ($-\text{NH}_2$)；第二級アミン ($-\text{NHR}_{19}$)；または第三級アミン ($-\text{NR}_{19}\text{R}_{20}$) 基で置換され、ここで基 R_{19} および R_{20} は、互いに独立に、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1から6の炭素原子を含む炭化水素基であるが、ただし $\text{R}_{18} + \text{R}_{19} + \text{R}_{20}$ の炭素原子の合計が6を越えることはない。挙げることができる、 X_2 が基 $-\text{OR}_{18}$ である式 (III) のモノマーの例は、グリシジルアクリラート (メタクリラート)、ヒドロキシエチルメタクリラートおよびエチレングリコールアクリラート (メタクリラート)、ジエチレングリコールアクリラート (メタクリラート)、およびポリアルキレングリコールアクリラート (メタクリラート) を含む。または、

—基 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}_{21}$ および $-\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ であって、ここで、基 R_{21} および R_{22} は、互いに独立に、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1から6の炭素原子を含む炭化水素基であるが、ただし $\text{R}_{21} + \text{R}_{22}$ の炭素原子の合計が6を越えることはない。

く、前記基 R_{21} および R_{22} は、任意に、ハロゲン原子（ヨウ素、臭素、塩素またはフッ素）；ヒドロキシル（-OH）；カルボン酸（ CO_2H ）；エーテル（-O-）；第一級アミン（ $-\text{NH}_2$ ）；第二級アミン（ $-\text{NHR}_{23}$ ）；または第三級アミン（ $-\text{NR}_{23}\text{R}_{24}$ ）基で置換され、ここで基 R_{23} および R_{24} は、互いに独立に、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1から6の炭素原子を含む炭化水素基であるが、ただし $R_{21} + R_{22} + R_{23} + R_{24}$ の炭素原子の合計が6を越えることはない。挙げることができるこのタイプのモノマーの例は、ジメチルアミノエチルメタクリルアミドおよびN,N-ジメチルアクリルアミドを含む。から選択され、

—置換基 R_{17} および X_2 は、式(III)のモノマーが水溶性であるようなものである」の水溶性ビニルモノマー、および

—これらのモノマーの混合物を含む。

【0031】上記水溶性モノマーに加えて、イオン性の水溶性ブロックAは、イオン性の水溶性ポリマー、例えばポリエチレンイミンであってもよい。

【0032】イオン性の水溶性ブロックAは、全体的または部分的に中和される。表現“部分的に中和”とは、少なくとも20mol%の中和を意味する。イオン性の水溶性ブロックAは、無機または有機塩基で中和されてもよい。この塩基は、例えば、ナトリウム、アンモニウム、リチウム、カルシウムまたはマグネシウム塩、1から15の炭素原子を有する1ないし4のアルキル基で置換されたアンモニウム塩、または、有機塩基、例えばモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アミノエチルプロパンジオールまたはN-メチルグルカミン、および塩基性アミノ酸、例えばアルギニンおよびリシン、並びにこれらの混合物から選択することができる。

【0033】疎水性ブロックBは、一以上の疎水性モノマー（Id）、例えば、

—スチレンとその誘導体、例えば4-ブチルスチレン、 α -メチルスチレンおよびビニルトルエン；

—式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OCOCH}_3$ のビニルアセタート；

—式 $\text{CH}_2=\text{CHOR}_{25}$ のビニルエーテル、ここで R_{25} は、直鎖または分枝鎖状の、1から22の炭素原子を含む飽和または不飽和の炭化水素基である；

—アクリロニトリル；

—塩化ビニルおよび塩化ビニリデン；

—カプロラクトン；

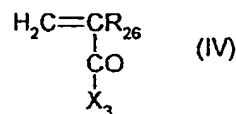
—アルケン、例えばエチレン、プロピレン、ブチレンおよびブタジエン、

—不飽和シリコンモノマー、例えばメタクリルオキシプロピルトリス（トリメチルシロキシ）シランおよびシリコンメタクリルアミド、および重合後にシリコンポリマー、例えばポリジメチルシロキサンを導くシリコ

ン誘導体；

—以下の式(IV)：

【化11】



【式中、

— R_{26} はH、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ および $-\text{C}_3\text{H}_7$ から選択され；

— X_3 は、

— OR_{27} 型のアルキルオキシド（ここで、 R_{27} は、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1から22の炭素原子を含む炭化水素基であり、任意に、ハロゲン原子（ヨウ素、臭素、塩素またはフッ素）；カルボキシラート（ $-\text{CO}_2^-$ ）、スルホン（ $-\text{SO}_3^-$ ）、スルファート（ $-\text{SO}_4^-$ ）、ホスファート（ $-\text{PO}_4\text{H}_2^-$ ）、ヒドロキシル（-OH）、カルボン酸（ $-\text{COOH}$ ）、エーテル（-O-）、第一級アミン（ $-\text{NH}_2$ ）、第二級アミン（ $-\text{NHR}_{28}$ ）、第三級アミン（ $-\text{NR}_{28}\text{R}_{29}$ ）または第四級アンモニウム（ $-\text{N}^+\text{R}_{28}\text{R}_{29}\text{R}_{30}$ ）基で置換され、ここで基 R_{28} 、 R_{29} および R_{30} は、互いに独立に、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1から22の炭素原子を含む炭化水素基であるが、ただし $R_{27} + R_{28} + R_{29} + R_{30}$ の炭素原子の合計が22を越えることはない；あるいは R_{27} は好ましくは1から18の炭素原子を含有するペルフルオロアルキル基である）。
— OR_{27} 型の酸化アルキル基を含む疎水性のビニルモノマーの例としては、メチルメタクリラート、エチルメタクリラート、n-ブチルアクリラート（メタクリラート）、tert-ブチルアクリラート（メタクリラート）、シクロヘキシルアクリラート、イソボルニルアクリラート、および2-エチルヘキシルアクリラートを挙げるることができる。挙げることのできる、基 R_{27} を構成するペルフルオロアルキル基を有する式(IV)のモノマーの例は、エチルペルフルオロオクチルアクリラートおよびトリフルオロメチルアクリラート（メタクリラート）を含む；または

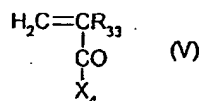
—基 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}_{31}$ および $-\text{NR}_{31}\text{R}_{32}$ （ここで、基 R_{31} および R_{32} は、互いに独立に、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1から22の炭素原子を含む炭化水素基であるが、ただし $R_{31} + R_{32}$ の炭素原子の合計が22を越えることはなく、前記基 R_{31} および R_{32} は、任意に、ハロゲン原子（ヨウ素、臭素、塩素またはフッ素）；ヒドロキシル（-OH）；エーテル（-O-）；カルボキシラート（ $-\text{CO}_2^-$ ）、スルホン（ $-\text{SO}_3^-$ ）、スルファート（ $-\text{SO}_4^-$ ）、ホスファート（ $-\text{PO}_4\text{H}_2^-$ ）、カルボン酸（ $-\text{COOH}$ ）、第一級アミン（ $-\text{NH}_2$ ）；第二級アミン

($-\text{NHR}_{28}$)、第三級アミン($-\text{NR}_{28}\text{R}_{29}$)または第四級アンモニウム($-\text{N}^+\text{R}_{28}\text{R}_{29}\text{R}_{30}$)基で置換され、ここで基 R_{28} 、 R_{29} および R_{30} は、上記と同じ意味であるが、ただし $\text{R}_{31} + \text{R}_{32} + \text{R}_{28} + \text{R}_{29} + \text{R}_{30}$ の炭素原子の合計が22を越えることはない。 R_{31} および R_{32} は、互いに独立に、好ましくは1から18の炭素原子を含むペルフルオロアルキル基であってもよい；から選択され、
 -置換基 R_{26} および X_3 は、式(IV)のモノマーが疎水性であるようなものである]の疎水性ビニルモノマー；および
 -これらのモノマーの混合物から得られる。

【0034】上記のそして常に存在する疎水性モノマー(I d)に加えて、本発明のポリマーの疎水性ブロックBは、一以上のイオン性または中性の水溶性モノマー(I e)から任意に得ることができるが、前記水溶性モノマーは、ブロックBが疎水性であるのに十分低い量で存在する。

【0035】挙げることができる水溶性モノマー(I e)の例は、以下の化合物：
 -アクリル酸(メタクリル酸)、
 -スチレンスルホン酸、
 -ビニルスルホン酸およびアリルスルホン酸(メタリルスルホン酸)、
 -ビニルホスホン酸、
 -マレイン酸無水物、
 -マレイン酸、
 -イタコン酸、
 -クロトン酸、
 -ジメチルジアリルアンモニウムクロリド、
 -メチルビニルイミダゾリウムクロリド、
 -アクリルアミド(メタクリルアミド)、
 -N-ビニルアセトアミドおよびN-メチル-N-ビニルアセトアミド、
 -N-ビニルホルムアミドおよびN-メチル-N-ビニルホルムアミド、
 -4ないし9の炭素原子を有する環状アルキル基を含むN-ビニルラクタム、例えば、N-ビニルピロリドン、N-ブチロラクタムおよびN-ビニルカプロラクタム、
 -式 $\text{CH}_2=\text{CHOH}$ のビニルアルコール、
 -2-ビニルピリジンおよび4-ビニルピリジン；
 -以下の式(V)：

【化12】



【式中、
 $-\text{R}_{33}$ は H 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ および $-\text{C}_3\text{H}_7$ から選択され；

$-\text{X}_4$ は、
 $-\text{OR}_{34}$ 型のアルキルオキシド(ここで、 R_{34} は、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1から6の炭素原子を含む炭化水素基であり、任意に、ハロゲン原子(ヨウ素、臭素、塩素またはフッ素)；カルボキシレート($-\text{COO}^-$)、カルボン酸($-\text{COOH}$)、スルホン($-\text{SO}_3^-$)、スルファート($-\text{SO}_4^-$)、ホスファート($-\text{PO}_4\text{H}_2^-$)、ヒドロキシル($-\text{OH}$)、エーテル($-\text{O}-$)、第一級アミン($-\text{NH}_2$)、第二級アミン($-\text{NHR}_{35}$)、第三級アミン($-\text{NR}_{35}\text{R}_{36}$)または第四級アンモニウム($-\text{N}^+\text{R}_{35}\text{R}_{36}\text{R}_{37}$)基で置換され、ここで基 R_{35} 、 R_{36} および R_{37} は、互いに独立に、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1から6の炭素原子を含む炭化水素基であるが、ただし $\text{R}_{34} + \text{R}_{35} + \text{R}_{36} + \text{R}_{37}$ の炭素原子の合計が6を越えることはない)。挙げることができる、エステル基($\text{X}_4=\text{OR}_{34}$)を含むビニルモノマーの例は、第四級化ジメチルアミノエチルメタクリレート(DMAEMA)、グリシジルアクリレート(メタクリレート)、ヒドロキシエチルメタクリレートおよびエチレングリコールアクリレート(メタクリレート)、ジエチレングリコールアクリレート(メタクリレート)またはポリアルキレングリコールアクリレート(メタクリレート)を含む。または、
 -基 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}_{38}$ および $-\text{NR}_{38}\text{R}_{39}$ (ここで、基 R_{38} および R_{39} は、互いに独立に、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1から6の炭素原子を含む炭化水素基であるが、ただし $\text{R}_{38} + \text{R}_{39}$ の炭素原子の合計が6を越えることはなく、前記基 R_{38} および/または R_{39} は、任意に、ハロゲン原子(ヨウ素、臭素、塩素またはフッ素)；カルボキシレート($-\text{COO}^-$)、スルホン($-\text{SO}_3^-$)、スルファート($-\text{SO}_4^-$)、ホスファート($-\text{PO}_4\text{H}_2^-$)、ヒドロキシル($-\text{OH}$)、カルボン酸($-\text{COOH}$)、エーテル($-\text{O}-$)、第一級アミン($-\text{NH}_2$)、第二級アミン($-\text{NHR}_{35}$)；第三級アミン($-\text{NR}_{35}\text{R}_{36}$)または第四級アンモニウム($-\text{N}^+\text{R}_{35}\text{R}_{36}\text{R}_{37}$)基で置換され、ここで基 R_{35} 、 R_{36} および R_{37} は、上記と同じ意味であるが、ただし $\text{R}_{38} + \text{R}_{39} + \text{R}_{35} + \text{R}_{36} + \text{R}_{37}$ の炭素原子の合計が6を越えることはない)。挙げることができる、アミド基を含む式(V)の水溶性ビニルモノマーの例は、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(AMPS)、アクリルアミド(メタクリルアミド)プロピルトリメチルアンモニウムクロリド(APTACおよびMAPTAC)およびN,N-ジメチルアクリルアミドである。から選択され、
 -置換基 R_{33} および X_4 は、式(V)のモノマーが水溶性であるようなものである]の水溶性ビニルモノマー、および

—これらのモノマー (I e) の混合物またはこれらの塩を含む。

【0036】本発明の組成物に用いられるジブロックポリマーは、1000g/molから500000g/mol、好ましくは2000g/molから300000g/molの範囲のモル質量を有する。イオン性の水溶性ブロックAは、600g/molから300000g/mol、好ましくは1200g/molから180000g/molの範囲のモル質量を有する。疎水性ブロックBは、400g/molから200000g/mol、好ましくは800g/molから120000g/molの範囲のモル質量を有する。

【0037】水溶性ポリマーを有するために、本発明のポリマーのイオン性の親水性ブロックAの比率は、ジブロックポリマー (ブロックA+B) の全重量に対して60重量%以上、好ましくは70重量%より多い。

【0038】本発明の好ましい実施態様によれば、本発明の組成物中で用いられるブロックポリマーが芳香核を含む場合には、この核は一方のブロックのみ (AまたはB) に存在し、ブロックAとBに同時に存在することはない。

【0039】本発明のある特定の実施態様によれば、ジブロックポリマーは、ポリスチレン (2000g/mol) -ポリアクリル酸ナトリウム (11500g/mol) ポリマーである。

【0040】本発明のブロックポリマーは、ブロックポリマーを得るために通常用いられる合成方法により調製することができる。挙げることでできる調製方法の例は、アニオンまたはカチオン型の重合法および調節されたフリーラジカル重合法 ("New Method of Polymer Synthesis" Blackie Academic & Professional, London, 1995, Volume 2, 1頁またはC.J.HawkerのTrends Polym. Sci. 4, 183頁(1996)を参照) を含む。これは、例えば、原子転移アプローチ (原子転移ラジカル重合 (Atom Transfer Radical Polymerization) すなわちATRP)

(Matyjaszewskiら, JACS, 117, 5614頁(1995)参照)、ニトロキシドのようなラジカルを介した方法 (Georgesら, Macromolecules, 1993, 26, 2987) または付加-フラグメンテーションを用いた可逆的鎖転移アプローチ (ラジカル付加-フラグメンテーション鎖転移)、例えばMADIX法 (ザンサーの交換を介した高分子設計 (Macromolecular Design via the Interchange of Xanthate))

(Charmot D., Corpart P., Adam H., Zard S.Z., Biadatti T., Bouhadir G., Macromol. Symp., 2000, 150, 23) のような種々のプロセスに従って実施される。本発明の組成物で用いられるジブロックポリマーは、これらの合成方法により得ることができる。これらの処理は、本発明のポリマーの二つのタイプのブロックの内的一方のみを得るために用いることもでき、他のブロックは、プライマーの手段により、またはブロックAとBとの間

のカップリング反応により、最終的なポリマーに導入される。

【0041】本発明の組成物中のジブロックポリマーの量は、所望の組成物のタイプおよび所望のゲル化の程度に依存して変化しうる。例えば、組成物の全重量に対して、0.01から20重量%の活性物質、好ましくは0.05から15重量%、さらに好ましくは0.1から10重量%の範囲とすることができる。

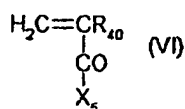
【0042】上述したように、相乗作用は、ジブロックポリマーA-Bが、中性の水溶性ポリマーブロックA'と疎水性のポリマーブロックBを含むジブロックポリマーA'-Bと共に用いられた場合に観察される。かくして、本発明のポリマーは、ゲル化剤として、単独 (一以上のジブロックポリマーA-B) で、または一以上のジブロック構造A'-B (ここで、A'は中性の水溶性ポリマーブロックであり、Bはジブロックポリマーについて上述したような疎水性ポリマーブロックである) の中性の水溶性または水分散性ポリマーと組み合わせて用いることができる。イオン性のジブロックポリマーA-Bと中性のジブロックポリマーA'-Bとの混合物におけるイオン性のジブロックポリマーA-Bの量は、ジブロックポリマーの全重量に対して、10重量%より高い、さらに好ましくは20重量%より高く、これは、混合物100%のうち、少なくとも10%のイオン性のジブロックポリマーA-Bが存在しなければならないことを意味する。

【0043】中性の水溶性または水分散性ポリマーA'-Bでは、疎水性ポリマーブロックBは、ジブロックポリマーA-Bについて上述したものと同一定義を有する。

【0044】中性の水溶性ブロックA'は、ポリオキシアルキレン化、特にポリオキシエチレン化またはポリオキシプロピレン化されたポリマー (ホモポリマーまたはコポリマー)、例えば、ポリエチレンオキシド (PEO)、ポリプロピレンオキシド (PPO)、エチレンオキシド (EO) またはプロピレンオキシド (PO) のコポリマー、およびこれらの混合物とすることができる。

【0045】中性の水溶性ブロックA'は、一以上の水溶性モノマー (I f) とその混合物、例えば、
-アクリルアミド (メタクリルアミド)、
-N-ビニルアセトアミドおよびN-メチル-N-ビニルアセトアミド、
-N-ビニルホルムアミドおよびN-メチル-N-ビニルホルムアミド、
-4ないし9の炭素原子を有する環状アルキル基を含むN-ビニルラクタム、例えばN-ビニルピロリドン、N-ブチロラクタム、およびN-ビニルカプロラクタム、
-式 $\text{CH}_2=\text{CHOH}$ のビニルアルコール、
-マレイン酸無水物、
-ビニルアミン、
-以下の式 (VI) :

【化13】



[式中、
 $-\text{R}_{40}$ はH、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ および $-\text{C}_3\text{H}_7$ から選択され；
 $-\text{X}_5$ は、
 $-\text{OR}_{41}$ 型のアルキルオキシド（ここで、 R_{41} は、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1から6の炭素原子を含む炭化水素基であり、任意に、ハロゲン原子（ヨウ素、臭素、塩素またはフッ素）；ヒドロキシル（ $-\text{OH}$ ）；カルボン酸（ $-\text{COOH}$ ）；エーテル（ $-\text{O}-$ ）；第一級アミン（ $-\text{NH}_2$ ）；第二級アミン（ $-\text{NHR}_{42}$ ）；または第三級アミン（ $-\text{NR}_{42}\text{R}_{43}$ ）基で置換され、ここで基 R_{42} および R_{43} は、互いに独立に、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1から6の炭素原子を含む炭化水素基であるが、ただし $\text{R}_{41} + \text{R}_{42} + \text{R}_{43}$ の炭素原子の合計が6を越えることはない）。エステル基を含む式 (VI) の水溶性ビニルモノマーの例としては、グリシジルアクリラート（メタクリラート）、ヒドロキシエチルメタクリラートおよびエチレングリコールアクリラート（メタクリラート）、ジエチレングリコールアクリラート（メタクリラート）、またはポリアルキレングリコールアクリラート（メタクリラート）を挙げることができる。または、
 $-\text{基}-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}_{44}$ および $-\text{NR}_{44}\text{R}_{45}$ （ここで、基 R_{44} および R_{45} は、互いに独立に、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1から6の炭素原子を含む炭化水素基であるが、ただし $\text{R}_{44} + \text{R}_{45}$ の炭素原子の合計が6を越えることはなく、前記基 R_{44} および R_{45} は、任意に、ハロゲン原子（ヨウ素、臭素、塩素またはフッ素）；カルボン酸（ $-\text{COOH}$ ）；ヒドロキシル（ $-\text{OH}$ ）；エーテル（ $-\text{O}-$ ）；第一級アミン（ $-\text{NH}_2$ ）；第二級アミン（ $-\text{NHR}_{46}$ ）；または第三級アミン（ $-\text{NR}_{46}\text{R}_{47}$ ）基で置換され、ここで基 R_{46} および R_{47} は、互いに独立に、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1から6の炭素原子を含む炭化水素基であるが、ただし $\text{R}_{44} + \text{R}_{45} + \text{R}_{46} + \text{R}_{47}$ の炭素原子の合計が6を越えることはない）。挙げることができる、アミド基を含む式 (VI) の水溶性ビニルモノマーの例は、N,N-ジメチルアクリルアミドである。から選択され、
 $-\text{置換基}\text{R}_{40}$ および X_5 は、式 (VI) のモノマーが水溶性であるようなものである] の水溶性ビニルモノマー、および
 $-\text{これらのモノマー (I f) の混合物から得ることもできる。}$

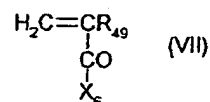
【0046】モノマー (I f) に加えて、中性の水溶性ブロックA'は、任意に、疎水性モノマー (I g) から

得ることもできる。前記疎水性モノマーは、ブロックA'が水溶性であるようにモノマー (I f) に対して十分に低い量で存在する。

【0047】挙げることができる疎水性モノマー (I g) の例は、

$-\text{スチレン}$ とその誘導体、例えば4-ブチルスチレン、 α -メチルスチレン、およびビニルトルエン；
 $-\text{式}\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OCOCH}_3$ のビニルアセタート；
 $-\text{式}\text{CH}_2=\text{CHOR}_{48}$ のビニルエーテル、ここで R_{48} は、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1から6の炭素原子を含む炭化水素基である；
 $-\text{アクリロニトリル}$ ；
 $-\text{カプロラクトン}$ ；
 $-\text{塩化ビニル}$ および塩化ビニリデン；
 $-\text{不飽和シリコンモノマー}$ 、例えばメタクリルオキシプロピルトリス（トリメチルシロキシ）シランおよびシリコンメタクリルアミド；
 $-\text{以下の式 (VII)：$

【化14】



[式中、
 $-\text{R}_{49}$ はH、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ および $-\text{C}_3\text{H}_7$ から選択され；
 $-\text{X}_6$ は、
 $-\text{OR}_{50}$ 型のアルキルオキシド（ここで、 R_{50} は、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1から6の炭素原子を含む炭化水素基である）。挙げる
ことができるエステル基を含む式 (VII) の疎水性ビニルモノマーの例は、メチルメタクリラート、エチルメタクリラート、n-ブチルアクリラート（メタクリラート）、tert-ブチルアクリラート（メタクリラート）、シクロヘキシルアクリラート、イソボルニルアクリラートおよび2-エチルヘキシルアクリラートを含む；また
 $-\text{基}-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}_{51}$ および $-\text{NR}_{51}\text{R}_{52}$ （ここで、基 R_{51} および R_{52} は、互いに独立に、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1から6の炭素原子を含む炭化水素基であるが、ただし $\text{R}_{51} + \text{R}_{52}$ の炭素原子の合計が6を越えることはない）；から選択され、
 $-\text{置換基}\text{R}_{49}$ および X_6 は、式 (VII) のモノマーが疎水性であるようなものである] の疎水性ビニルモノマー；および
 $-\text{これらのモノマー (I g) の混合物を含む。}$

【0048】中性のジブロックポリマーA'-Bは、1000 g/molから500000 g/mol、好ましくは2000 g/molから300000 g/molの範

囲のモル質量を有する。中性の水溶性ブロックA'は、500g/molから250000g/mol、好ましくは1000g/molから150000g/molの範囲のモル質量を有する。疎水性ブロックBは、500g/molから250000g/mol、好ましくは1000g/molから150000g/molの範囲のモル質量を有する。

【0049】ジブロックポリマーA'-Bにおける中性の親水性ブロックA'の量は、ジブロックポリマーの全重量の50%より多い、好ましくはジブロックポリマーA'-Bの全重量の60%より多い。

【0050】本発明の化粧または皮膚科学的組成物は、広い範囲で変化できるpHを有することができ、例えば、2から10、好ましくは3から8、さらに好ましくは4から7とすることができる。

【0051】本発明に係る組成物の水相は、少なくとも水を含む。本発明の組成物は、水に加えて、生理学的に許容できる、すなわちよく寛容され、かつ、化粧的に許容できる感触を付与する、油相および/または一以上の親水性、親油性および/または両親媒性有機溶媒を含むことができる。

【0052】有機溶媒は、組成物の全重量の5から50%を占めることができる。この有機溶媒は、親水性有機溶媒、親油性有機溶媒、および両親媒性溶媒、またはこれらの混合物からなる群から選択することができる。水の量は、好ましくは、組成物の全重量に対して10から99.99重量%の範囲である。

【0053】有機溶媒の中では、例えば、1ないし8の炭素原子を含有する直鎖または分枝鎖状の低級モノアルコール、例えば、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソプロパノールまたはイソブタノール；ポリオール、例えばプロピレングリコール、イソプレングリコール、ブチレングリコール、グリセロールまたはソルビトール；アルキル基が1ないし5の炭素原子を含有するモノアルキルまたはジアルキルイソソルビド、例えばジメチルイソソルビド；ポリエチレングリコール、特に6ないし80のエチレンオキシドを含有するもの；エチレングリコールエーテル、例えばジエチレングリコールモノメチルまたはモノエチルエーテル；プロピレングリコールエーテル、例えばジプロピレングリコールメチルエーテル；ポリオールエステルおよびエーテル、例えばポリプロピレングリコール（PPG）エステル、特にポリプロピレングリコール（PPG）の脂肪酸エステル、PPGの脂肪アルキルエーテル、例えばPPG-23オレイルエーテルおよびPPG-36オレアート；脂肪酸アルキルエステル、例えばジイソプロピルアジパート、ジオクチルアジパートまたはアルキルベンゾアート；およびこれらの混合物を挙げることができる。

【0054】本発明の組成物は、油相としても知られている、少なくとも一つの脂肪相を含んでもよい。

【0055】本発明に係る組成物中の脂肪相または油相は、好ましくは組成物の全重量に対して0から50重量%を占めることができる。エマルションでは、油相は、好ましくは、組成物の全重量に対して0.1から50重量%、さらに好ましくは0.5から30重量%を占める。

【0056】脂肪相または油相は、通常、少なくとも一つの油を含む。本発明の組成物において用いることができる油としては、例えば、

—動物由来の炭化水素ベース油、例えばベルヒドロスクアレン；

—植物由来の炭化水素ベース油、例えば4から10の炭素原子を含む脂肪酸の液状トリグリセリド、例えばヘプタン酸またはオクタン酸トリグリセリド、または、例えばヒマワリ油、コーン油、ダイズ油、マロー油、グレープシード油、ゴマ油、ヘーゼルナッツ油、アプリコット油、マカダミア油、アララ油、ヒマワリ油、ヒマシ油、アボカド油、カプリル/カプリン酸トリグリセリド、例えば、Stearinerie Dubois社から市販されているもの、またはDynamit Nobel社からMiglyol 810、812および818の商品名で市販されているもの、ホホバ油、またはカリテバター油；

—特に脂肪酸の、合成エステルおよび合成エーテル、例えば式 R^aCOOR^b および R^aOR^b の油、ここで R^a は、8から29の炭素原子を含む脂肪酸残基であり、 R^b は3から30の炭素原子を含む、分枝状または非分枝状の炭化水素ベース鎖を示し、例えば、パーセリン油、イソノニルイソノナノアート、イソプロピルミリスタート、2-エチルヘキシルバルミタート、2-オクチルドデシルステアラート、2-オクチルドデシルエルカートまたはイソステアリルイソステアラート；ヒドロキシル化エステル、例えばイソステアリルラクタート、オクチルヒドロキシステアラート、オクチルドデシルヒドロキシステアラート、ジイソステアリルマラート、トリイソセチルシトラートおよび脂肪アルキルヘプタノアート、オクタノアートおよびデカノアート；ポリオールエステル、例えばプロピレングリコールジオクタノアート、ネオペンチルグリコールジヘプタノアートおよびジエチレングリコールジイソノナノアート；およびペンタエリトリールエステル、例えばペンタエリトリルテトライソステアラート；

—鉱物または合成由来の直鎖または分枝鎖状の炭化水素、例えば、揮発性または不揮発性流動パラフィンとその誘導体、ワセリン、ポリデセン、および水素化ポリイソブテン、例えばParleam（登録商標）油；

—8から26の炭素原子を含有する脂肪アルコール、例えば、セチルアルコール、ステアリルアルコール、およびこれらの混合物（セチルステアリルアルコール）、オクチルドデカノール、2-ブチルオクタノール、2-ヘキシルデカノール、2-ウンデシルペンタデカノール、オ

レイルアルコール、またはノレイルアルコール；
 ーアルコキシ化、および特にエトキシ化脂肪アルコール、例えばオレス-1 2 (oleth-12)、セテアレス-1 2 (cetareth-12)およびセテアレス-2 0 (cetareth-2 0)；
 一部分的炭化水素ベースおよび／またはシリコンベースフルオロ油、例えば公開第2295912号公報に記載されているもの。挙げることができるフルオロ油の例は、BN FL Fluorochemicals社から“Flutec PC1 (登録商標)”および“Flutec PC3 (登録商標)”の商品名で市販されているペルフルオロメチルシクロペンタンおよびペルフルオロ-1, 3-ジメチルシクロヘキサン；ペルフルオロ-1, 2-ジメチルシクロブタン；ペルフルオロアルカン、例えば3M社から“PF 5050 (登録商標)”および“PF 50 60 (登録商標)”の商品名で市販されているドデカフルオロペンタンおよびテトラデカフルオロヘキサン、あるいは、Atochem社から“Foralkyl (登録商標)”の商品名で市販されているプロモペルフルオロオクタール；3M社から“MSX4518 (登録商標)”の商品名で市販されているノナフルオロメトキシブタンおよびノナフルオロエトキシイソブタン；ペルフルオロモルホリン誘導体、例えば3M社から“PF5052 (登録商標)”の商品名で市販されている4-トリフルオロメチルペルフルオロモルホリン；
 ーシリコン油、例えば、直鎖状または環状のシリコン鎖を含む、室温で液状またはペースト状の、揮発性または不揮発性のポリメチルシロキサン (PDMS)、特にシクロポリジメチルシロキサン (シクロメチコーン)、例えばシクロヘキサシロキサン；シリコン鎖のペンダント位または末端に、2から24の炭素原子を含むアルキル、アルコキシまたはフェニル基を含むポリジメチルシロキサン；フェニルシリコーン、例えばフェニルトリメチコーン、フェニルジメチコーン、フェニルトリメチルシロキシジフェニルシロキサン、ジフェニルジメチコーン、ジフェニルメチルジフェニルトリシロキサン、2-フェニルエチルトリメチルシロキシシリカートおよびポリメチルフェニルシロキサン；
 ーこれらの混合物を挙げることができる。

【0057】上記油のリストの中で、表現“炭化水素ベース油”は、主に、炭素および水素原子、かつ任意に、エステル、エーテル、フルオロ、カルボン酸および／またはアルコール基を含むあらゆる油を意味する。

【0058】油相に存在してもよい他の脂肪物質は、例えば、8から30の炭素原子を含む脂肪酸、例えば、ステアリン酸、ラウリン酸、パルミチン酸およびオレイン酸；ロウ、例えばラノリン、ミツロウ、カルナウバロウまたはキャンデリラロウ、パラフィンロウ、亜炭ロウまたはマイクロクリスタリンロウ、セレスインまたはオゾケライト、合成ロウ、例えばポリエチレンロウ、フィッシュアトロープシュロウ；ゴム、例えばシリコンゴム

(ジメチコーン)；シリコーン樹脂、例えばトリフルオロメチル-C 1-4-アルキルジメチコーンおよびトリフルオロプロピルジメチコーン；およびシリコーンエラストマー、例えばShin-Etsu社から“KSG”の商品名で、Dow Corning社から“Trefil”、“BY29”または“E PSX”の商品名で、または、Grant Industries社から“G ransil”の商品名で市販されている製品である。

【0059】これらの脂肪物質は、例えば稠性または質感に関して所望の特性を有する組成物を調製するために、当業者により種々の方法で選択される。

【0060】本発明の組成物は、水相のみ、または水相と脂肪相 (W/OまたはO/Wエマルジョン) または複数の水相と一つの脂肪相 (W/O/Wエマルジョン) または一つの水相と複数の脂肪相 (O/W/Oエマルジョン) を含むことができる。かくして、溶液、ゲル、またはエマルジョン (単一または多重) を構成することができる。

【0061】組成物がエマルジョンである場合は、乳化界面活性剤を全く含まなくてもよいが、少なくとも一つの乳化界面活性剤を含むこともできる。乳化界面活性剤は、得べきエマルジョン (W/OまたはO/Wエマルジョン) に従って適切に選択される。

【0062】O/Wエマルジョンでは、例えば、乳化界面活性剤として、非イオン性乳化界面活性剤、例えば、サッカリドエステルおよびエーテル、例えばスクロースステアラート、スクロースココアート、およびICI社からArlatone 2121 (登録商標) の商品名で市販されているソルビタンステアラートとスクロースココアートの混合物；ポリオールエステル、特にグリセロールまたはソルビトールエステル、例えばグリセリルステアラート、ポリグリセリル-2ステアラートおよびソルビタンステアラート；グリセロールエーテル；オキシエチレン化および／またはオキシプロピレン化エーテル、例えば25オキシエチレン基と25オキシプロピレン基を含むラウリアルアルコールのオキシエチレン化、オキシプロピレン化エーテル (CTFA名“PPG-25 laureth-25”) および7オキシエチレン基を含有するC₁₂-C₁₅脂肪アルコールの混合物のオキシエチレン化エーテル (CTFA名“C₁₂-C₁₅ Pareth-7”)；エチレングリコールポリマー、例えばPEG-100、およびこれらの混合物を用いることができる。

【0063】W/Oエマルジョンでは、例えば、乳化界面活性剤として、ポリオール、特にグリセロールまたはソルビトールの脂肪エステル、特にポリオールイソステアラート、オレアートおよびリノレアート、例えば、ワセリン、ポリグリセリル-3オレアート、およびグリセリルイソステアラートの混合物、水素化ヒマシ油およびオゾケライト、Goldschmidt社からProtegin W (登録商標) の商品名で市販されているもの、ソルビタンイソステアラート、ポリグリセリルジイソステアラート、ポ

リグリセリル-2-セスキソステアレート；サッカリドエステルおよびエーテル、例えば“メチルグルコースジオレアート”；脂肪エステル、例えばマグネシウムラノレート；ジメチコンコポリオールおよびアルキルジメチコンコポリオール、例えばDow Corning社からDow Corning 5200 Formulation Aidの商品名で市販されているラウリルメチコンコポリオール、およびGoldschmidt社からAbil EM 90（登録商標）の商品名で市販されているセチルジメチコンコポリオール、およびこれらの混合物を挙げることができる。

【0064】乳化界面活性剤は、未変性形態で、または、他の乳化界面活性剤および／または他の化合物、例えば脂肪アルコールまたは油との混合物の形態で、導入することができる。

【0065】W/OまたはO/Wエマルジョンの乳化剤として、両親媒性ポリマー、例えば変性したアクリルコポリマー、例えば、Goodrich社からPemulenの商品名で市販されている製品；EP-1069142号公報に記載されている、疎水性鎖を含む2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸のコポリマー；任意にエステル化またはアミド化されたコハク酸の末端基を有するポリオレフィン、例えば、参照としてここに含めるUS-A-4234435、US-A-4708753、US-A-5129972、US-A-4931110、GB-A-2156799およびUS-A-4919179に記載されている化合物を用いることができる。挙げることができるコハク酸末端基を有するポリオレフィンは、特に、変性されたコハク酸末端基を含むポリイソブチレン、例えば、Lubrizol社からL2724およびL2721の商品名で市販されている製品を含む。

【0066】乳化界面活性剤の量は、乳化界面活性剤を含まないと言われる、前記エマルジョン中に0から1%の範囲とすることができる。他のエマルジョンでは、界面活性剤（乳化界面活性剤および／または両親媒性ポリマー）の量は、組成物の全重量の0.01から10%、好ましくは組成物の全重量に対して0.1から5重量%の範囲とすることができる。

【0067】周知のように、本発明の全ての組成物は、化粧および皮膚科学分野で一般的なアジュバント、他の標準的な親水性または親油性増粘剤および／またはゲル化剤；ポリマー；モイスチャライザー；起泡性界面活性剤；皮膚軟化剤；サンスクリーン剤；親水性または親油性活性剤；フリーラジカル捕捉剤；金属イオン封鎖剤；酸化防止剤；防腐剤；酸性化または塩基性化剤；香料；顔料；フィラー；被膜形成剤；染料およびこれらの混合物を含むことができる。これらの種々のアジュバントの量は、当該技術分野で通常用いられるものである。

【0068】ゲル化剤

挙げることができるゲル化剤の例は、親水性ポリマー、例えば、カルボキシビニルポリマー、例えばカーボマー；水相に可溶性または分散性の2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ポリマー、例えばClariant

社から“Hostacerin AMPS”の商品名で市販されているポリマー；合成の中性ポリマー、例えばポリビニルピロリドン（PVP）またはポリビニルアセタート（PVA）；ポリサッカリド、例えばグアーガム、キサンタンガムおよびセルロース誘導体、例えばヒドロキシエチルセルロース；水溶性または水分散性シリコン誘導体、例えばアクリルシリコンおよびカチオン性シリコンを含む。親油性ゲル化剤、例えば変性クレーまたは変性ポリサッカリドも、用いることができる。

【0069】活性剤

本発明の組成物で用いることができる活性剤として挙げることができる例は、モイスチャライザー、例えばタンパク加水分解物およびポリオール、例えばグリセロール、グリコール、例えばポリエチレングリコール、および糖誘導体；天然抽出物；抗炎症剤；ポリシアニドールオリゴマー；ビタミン、例えばビタミンA（レチノール）、ビタミンC（アスコルビン酸）、ビタミンE（トコフェロール）、ビタミンB5（パンテノール）、ビタミンB3（ナイアシンアミド）、これらのビタミンの誘導体（特にエステル）およびこれらの混合物；尿素；カフェイン；脱色剤、例えばコウジ酸（cojic acid）、ヒドロキノンおよびコーヒール酸；サリチル酸およびその誘導体； α -ヒドロキシ酸、例えば乳酸およびグリコール酸およびこれらの誘導体；レチノイド、例えばカロテノイドおよびビタミンA誘導体；サンスクリーン；ヒドロコルチゾン；メラトニン；藻類、真菌、植物、酵母または細菌抽出物；酵素；DHEAおよびその誘導体および代謝物；抗菌活性剤、例えば2,4,4'-トリクロロ-2'-ヒドロキシジフェニルエーテル（またはトリクロサン）、3,4,4'-トリクロロカルバニリド（またはトリクロカルバン）、および上記の酸、特にサリチル酸とその誘導体；つや消し効果剤、例えば繊維；テンションング剤；およびこれらの混合物を含む。

【0070】起泡性界面活性剤

挙げることができる起泡性界面活性剤は、非イオン性、アニオン性、両性および双性イオン性の起泡性界面活性剤およびこれらの混合物を含む。

【0071】非イオン性の起泡性界面活性剤は、例えば、アルキルポリグルコシド（APG）、マルトースエステル、ポリグリセロール化脂肪アルコール、グルカミン誘導体、例えば2-エチルヘキシルオキシカルボニル-N-メチルグルカミン、およびこれらの混合物から選択することができる。挙げることができるアルキルポリグルコシドは、特に、デシルグルコシド（アルキル-C9/C11-ポリグルコシド（1.4））、例えば、Kao Chemicals社からMydol 10（登録商標）の商品名で市販されている製品、Henkel社からPlantaren 2000 UP（登録商標）の商品名で市販されている製品、およびSEPPIC社からOramix NS 10（登録商標）の商品名で市販されている製品；カプリル／カプリルグルコシド、例えばSEPPIC社

からOramix CG110 (登録商標) の商品名で市販されている製品; ラウリルグルコシド、例えばHenkel社からPlantaren 1200 N (登録商標) およびPlantacare 1200 (登録商標) の商品名で市販されている製品; およびコグルコシド、例えばHenkel社からPlantacare 818/UP (登録商標) の商品名で市販されている製品を含む。

【0072】アニオン性界面活性剤は、カルボキシラート; アミノ酸誘導体、例えばサルコシナートおよび特にアシルサルコシナート、例えばラウロイルサルコシン酸ナトリウムまたはミリストイルサルコシン酸ナトリウム; アルキルスルファート; アルキルエーテルスルファート、例えばラウリルエーテル硫酸ナトリウムおよびラウリルエーテル硫酸アンモニウム; スルホナート、例えば α -オレフィンスルホナート; イセチオナートおよびアシルイセチオナート、例えばココイルイセチオン酸ナトリウム; タウラート; スルホスクシナート; アルキルスルホアセタート; ホスファートおよびアルキルホスファート、例えばラウリルホスファート; ポリペプチド; アルキルポリグルコシドのアニオン性誘導体; 脂肪酸石けん、例えばラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸またはステアリン酸のカリウムまたはナトリウム塩 (ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸またはステアリン酸カリウムまたはナトリウム); およびこれらの混合物から選択することができる。

【0073】両性および双性イオン性界面活性剤は、例えば、ベタイン、例えばココベタイン、ラウリルベタイン、オキシエチレン化ラウリルベタインまたはオキシエチレン化ステアシルベタイン; N-アルキルアミドベタイン、例えばコカミドプロピル(cocamidopropyl)ベタイン; グリシン誘導体、例えばナトリウムまたはカリウムN-ココイルグリシナート; スルタイン(sultaines)、例えばココイルアミドプロピルヒドロキシスルホベタイン; アルキルポリアミノカルボキシラート; アルキルアンホアセタート、例えばN-二ナトリウムN-ココイル-N-カルボキシメトキシエチル-N-カルボキシメチルエチレンジアミンおよびN-ナトリウムN-ココイル-N-ヒドロキシエチル-N-カルボキシメチルエチレンジアミン; およびこれらの混合物から選択できる。

【0074】サンスクリーン剤

サンスクリーン剤は、有機スクリーニング剤および物理的日光遮蔽スクリーニング剤、およびこれらの混合物から選択することができる。

【0075】挙げることができるUV-A活性および/またはUV-B活性有機スクリーニング剤の例は、CTFA名で記載のもの:

パラアミノ安息香酸誘導体:

- PABA、
- エチルPABA、
- エチルジヒドロキシプロピルPABA、
- 特にISP社から“Escalol 507”の商品名で市販されて

いるエチルヘキシルジメチルPABA、

-グリセリルPABA、

-BASF社から“Uvinul P25”の商品名で市販されているPEG-25PABA、

サリチル酸誘導体:

-Rona/EM Industries社から“Eusolex HMS”の商品名で市販されているホモサラート(homosalate);

-Haarmann and Reimer社から“Neo Heliopan OS”の商品名で市販されているエチルヘキシルサリチラート、

-Scher社から“Dipsal”の商品名で市販されているジプロピレングリコールサリチラート、

-Haarmann and Reimer社から“Neo Heliopan TS”の商品名で市販されているTEAサリチラート、

ジベンゾイルメタン誘導体:

-特にHoffmann La Roche社から“Parsol 1789”の商品名で市販されているブチルメトキシジベンゾイルメタン、

-イソプロピルジベンゾイルメタン、

ケイ皮酸誘導体:

-特にHoffman La Roche社から“Parsol MCX”の商品名で市販されているエチルヘキシルメトキシシンナマート、

-イソプロピルメトキシシンナマート、

-Haarmann and Reimer社から“Neo Heliopan E 1000”の商品名で市販されているイソアミルメトキシシンナマート、

-シノキサート(cinoxate)、

-DEAメトキシシンナマート、

-ジイソプロピルメチルシンナマート、

-グリセリルエチルヘキサノアートジメトキシシンナマート、

β , β' -ジフェニルアクリラート誘導体:

-特にBASF社から“Uvinul N539”の商品名で市販されているオクトクリレン、

-特にBASF社から“Uvinul N35”の商品名で市販されているエトクリレン、

ベンゾフェノン誘導体:

-BASF社から“Uvinul 400”の商品名で市販されているベンゾフェノン-1、

-BASF社から“Uvinul D50”の商品名で市販されているベンゾフェノン-2、

-BASF社から“Uvinul M40”の商品名で市販されているベンゾフェノン-3またはオキシベンゾン、

-BASF社から“Uvinul MS40”の商品名で市販されているベンゾフェノン-4、

-ベンゾフェノン-5、

-Norquay社から“Helisorb 11”の商品名で市販されているベンゾフェノン-6、

-American Cyanamid社から“Spectra-Sorb UV-24”の商品名で市販されているベンゾフェノン-8、

-BASF社から“Uvinul DS-49”の商品名で市販されているベンゾフェノン-9、
 -ベンゾフェノン-12、
 ベンジリデンカンファー誘導体：
 -Chimex社から“Mexoryl SD”の商品名で製造されている3-ベンジリデンカンファー、
 -Merck社から“Eusolex 6300”の商品名で市販されている4-メチルベンジリデンカンファー、
 -Chimex社から“Mexoryl SL”の商品名で製造されているベンジリデンカンファースルホン酸、
 -Chimex社から“Mexoryl SO”の商品名で製造されているカンファーベンザルコニウムメトスルファート、
 -Chimex社から“Mexoryl SX”の商品名で製造されているテレフタリリデンジカンファースルホン酸、
 -Chimex社から“Mexoryl SW”の商品名で製造されているポリアクリルアミドメチルベンジリデンカンファー、
 フェニルベンズイミダゾール誘導体：
 -特にMerck社から“Eusolex 232”の商品名で市販されているフェニルベンズイミダゾールスルホン酸、
 -Haarmann and Reimer社から“Neo Heliopan AP”の商品名で市販されているベンズイミダジラート(Benzimidazole)、
 トリアジン誘導体：
 -Ciba-Geigy社から“Tinosorb S”の商品名で市販されているアニソトリアジン(anisotriazine)、
 -特にBASF社から“Uvinul T150”の商品名で市販されているエチルヘキシルトリアゾン、
 -Sigma 3V社から“Uvasorb HEB”の商品名で市販されているジエチルヘキシルブトアミドトリアゾン、
 フェニルベンゾトリアゾール誘導体：
 -Rhodia Chimie社から“Silatrizole”の商品名で市販されているドロメトリゾール(drometrizole)トリシロキサン、
 アントラニル誘導体：
 -Haarmann and Reimer社から“Neo Heliopan MA”の商品名で市販されているメンチルアントラニラート、
 イミダゾリン誘導体：
 -エチルヘキシルジメトキシベンジリデンジオキソイミダゾリンプロピオナート、
 ベンジルマロナート誘導体：
 -Hoffmann La Roche社から“Parsol SLX”の商品名で市販されているベンザルマロナート官能基を有するポリオルガノシロキサン、
 -および、これらの混合物を含む。
【0076】特に好ましい有機UVスクリーニング剤は、以下の化合物：
 -エチルヘキシルサリチラート、
 -ブチルメトキシジベンゾイルメタン、
 -エチルヘキシルメトキシシナマート、
 -オクトクリレン、

-フェニルベンズイミダゾールスルホン酸、
 -テレフタリリデンジカンファースルホン酸、
 -ベンゾフェノン-3、
 -ベンゾフェノン-4、
 -ベンゾフェノン-5、
 -4-メチルベンジリデンカンファー、
 -ベンズイミダジラート、
 -アニソトリアジン、
 -エチルヘキシルトリアゾン、
 -ジエチルヘキシルブトアミドトリアゾン、
 -メチレンビス(ベンゾトリアゾリル)テトラメチルブチルフェノール、
 -ドロメトリゾールトリシロキサン、
 およびこれらの混合物から選択される。

【0077】 挙げることができる物理的日光遮蔽スクリーニング剤の例は、任意に被覆されたマイクロ粒子またはナノ粒子(ナノ顔料)の形態の酸化チタンまたは酸化亜鉛、およびこれらの混合物を含む。例えば、Rhodia社から“Mirasun TIW60”の商品名で市販されている親水性ナノチタン、およびTayca社から“MT100T”の商品名で市販されている親油性ナノチタンを挙げることができる。

【0078】 顔料
 顔料は、特にメイクアップ組成物に用いられる。挙げることができる顔料は、無機顔料、特に金属酸化物、例えば二酸化チタン、二酸化ジルコニウム、または二酸化セリウム、および酸化亜鉛、酸化鉄または酸化クロム、フェリックスブルー、真珠層、例えば酸化チタン、酸化鉄、天然顔料またはオキシ塩化ビスマスで被覆されたマイカ、並びに、着色したチタニウムマイカ；および有機顔料、例えばカーボンブラックや、ハロ酸染料、アゾ染料、またはアントラキノン染料のような酸性染料のカルシウム、バリウム、アルミニウムまたはジルコニウム塩であるレーキを含む。

【0079】 これらの顔料は、その表面を疎水性にするために処理されてもよく、この処理は、当業者に公知の方法に従って行うことができ、顔料は特に、PDMSおよび/またはポリマーのようなシリコン化合物で被覆することができる。

【0080】 フィラー
 挙げることができるフィラーの例は、顔料の他に、シリカ粉末；タルク；ポリアミド粒子、特にAtochem社からOrgasolの商品名で市販されているもの；ポリエチレン粉末；アクリルコポリマーをベースとするミクロスフェア、例えばPolytrapの商品名でDow Corning社から市販されている、エチレングリコールジメタクリレート/ラウリルメタクリレートコポリマーからなるもの；膨張粉末、例えば中空ミクロスフェア、特にKemanord Plast社から“Expancel”の商品名で、またはMatsumoto社から“Micropearl F 80 ED”の商品名で市販されているミク

ロスフェア；天然有機物質の粉末、例えば任意に架橋したトウモロコシデンプン、小麦デンプン、または米デンプン、例えば、National Starch社から“Dry-Flo”の商品名で市販されている、オクテニルコハク酸無水物と架橋したデンプン粉末；シリコーン樹脂マイクロビーズ、例えばToshiba Silicone社から“Tospearl”の商品名で市販されているもの；およびこれらの混合物を含む。

【0081】言うまでもなく、当業者であれば、本発明にかかる組成物に本質的に関係する有利な特性が、企図する添加により不利な影響を受けないように、または実質的に不利な影響を受けないように、本発明にかかる組成物に添加される任意の化合物を選択することに注意を払うであろう。

【0082】本発明にかかる組成物は、ゲル、ローション、乳液、多少油状のクリーム、またはペーストとすることができる。これらの組成物は、通常の方法に従って調製される。用いられるブロックポリマーは水溶性であるため、一般的に水相に導入される。

【0083】本発明の組成物は、セラチン物質（皮膚、髪、頭皮、睫毛、眉毛、爪または粘膜）のケア、トリートメント、保護、洗浄、メイクアップ除去および/またはメイクアップ用の製品、例えば、顔、手、または身体のための保護、トリートメントまたはケアクリーム、保護またはケア用のボディーミルク、および皮膚および/または粘膜（唇）をケアするためのジェルまたはムースとして用いることができる。

【0084】本発明の組成物は、サンスクリーン剤を含むことができ、かくして、日焼け防止製品として用いることもできる。

【0085】この組成物は、メイクアップのため、特に、例えば、フェイスクリーム、ファンデーション、マスカラまたはリップスティックのような、皮膚、眉毛、睫毛および唇をメイクアップするために用いることができる。係る製品は、一般に顔料を含む。

【0086】本発明にかかる組成物は、顔の皮膚および/または身体の皮膚を洗浄するため、および/または髪を洗浄するための、例えば、ヘアケアおよびヘアコンディショニング製品を含むヘアケア製品のような、リンスアウトまたはリーブイン製品として用いることもできる。

【0087】本発明の主題は、リンスアウトまたはリーブインヘア製品としての、上記化粧品組成物の美容的使用である。

【0088】本発明の主題は、皮膚および/または目からメイクアップを除去および/または洗浄するための製品としての、上記化粧品組成物の美容的使用である。

【0089】また本発明の主題は、皮膚、髪、頭皮、睫毛、眉毛、爪、または粘膜のケア製品としての、上記化粧品組成物の美容的使用である。

【0090】また本発明の主題は、メイクアップ製品と

しての、上記化粧品組成物の美容的使用である。

【0091】また本発明の主題は、日焼け防止（日光および/または日焼けマシンのUV線に対する保護のための）製品としての、上記化粧品組成物の美容的使用である。

【0092】本発明の別の主題は、上記化粧品組成物をセラチン物質に適用することと特徴とする、セラチン物質（皮膚、頭皮、髪、睫毛、眉毛、爪または粘膜）を処理するための（非治療的）美容処理方法である。セラチン物質は、特に皮膚である。

【0093】

【実施例】ポリマーのゲル化力を、調節されたストレスの下で操作される、 $35\text{ mm}/2^\circ$ のコーン/プレートジオメトリーを備えた、RS150型 (Haake) のレオメーターを用いてレオロジーにより調べた。ペルティエ効果温度調節システムは、測定中、 20°C の温度にサンプルを維持することを可能にする。レオロジー特性を、流動(flow)および動的(dynamic)モードで調べた。

【0094】流量測定：平衡において、 0 Pa から剪断速度 500 s^{-1} に相当するストレスまで、上昇ストレスランプと低下ストレスランプとを加えて、測定を行った。これらの測定は、 0.01 s^{-1} および 100 s^{-1} に等しい剪断速度について、研究したシステムの粘度を評価可能にする。

【0095】動的測定：線形粘弾性ドメインの限界は、ディケード(decade)当たり5ポイントの速度で二つの限界の間で、固定された周波数かつ対数的に分布した増大する振幅の一連の正弦波ストレスにサンプルを曝すことにより、 10^{-2} および 1 Hz で測定した。次いで、線形粘弾性挙動を、 10 から 10^{-2} Hz の間の対数的に分布した周波数の、および崩壊振幅(deformation amplitude)が一定であり、かつ、先に調べられた線形ドメインに位置づけられるような振幅の、一連の 20 の正弦波ストレスにサンプルを曝すことにより調べた。これらの測定は、線形粘弾性ドメインにおいて、 1 Hz における複合係数 G^* および 1 Hz における損失角 δ を評価可能にする。 G^* および δ は、H. A. Barnes, J. F. HuttonおよびK. Waltersによる“An introduction to rheology”、46-54頁 (Elsevierにより1989に発行)に説明されているように、粘弾性流体の物理特性を測定するために用いられる粘弾性パラメーターである。係数 G^* は、弾性係数 G' と損失係数 G'' の二乗の和の平方根に等しい。損失角 δ のタンジェントは、比率 G''/G' に等しい。

【0096】以下の例では、使用したジブロックポリマーは、アニオン重合により調製したものである。

【0097】実施例1：3 (重量) %のポリスチレン(2000 g/mol) - ポリアクリル酸ナトリウム(11500 g/mol) ジブロックポリマーを含む水溶液。このジブロックポリマーでは、水溶性のイオン性

ブロック（ポリアクリル酸ナトリウム）は、ジブロックポリマーの全重量の85.2%を占めた。

【0098】この溶液を、25℃で攪拌しながら、脱塩水中にパウダー形態の適切な量のポリマーを単に溶解することによって調製した。この溶液の調製は、特定の分散プロセスを必要としない。この溶液は、透明であり、ゲル状であった。

フローレオロジー測定：

粘度 (0.01 s^{-1}) = 300 Pa.s

粘度 (100 s^{-1}) = 0.4 Pa.s

動的レオロジー測定：

G^* (1 Hz) = 80 Pa

δ (1 Hz) = 7°。

【0099】ポリスチレン (2000 g/mol) - ポリアクリル酸ナトリウム (11500 g/mol) ジブロックポリマーは、低い質量濃度 (3%) で水-ゲル化力を有した。この溶液は、顕著な剪断特性と顕著な弾性挙動を備えていた。このポリマーのゲル化力は、種々のバッチ間で再現性があつた。

【0100】比較例1：3 (重量) %のポリスチレン (5100 g/mol) - ポリアクリル酸ナトリウム (5060 g/mol) ジブロックポリマーを含む水溶液。このジブロックポリマーでは、水溶性のイオン性ブロック（ポリアクリル酸ナトリウム）は、ジブロックポリマーの全重量の49.8%を占めた。

【0101】この溶液を、25℃で攪拌しながら、脱塩水中にパウダー形態の適切な量のポリマーを単に溶解することによって調製した。この溶液は、濁りがあり、流動的であつた。

フローレオロジー測定：

粘度 (0.01 s^{-1}) = 0.01 Pa.s

粘度 (100 s^{-1}) = 0.01 Pa.s。

【0102】ポリスチレン (5100 g/mol) - ポリアクリル酸ナトリウム (5060 g/mol) ジブロックポリマーは、低い質量濃度 (3%) で水に部分的にのみ可溶性であり、これらの濃度条件下では水-ゲル化力を有していなかった。

【0103】実施例2：1.5 (重量) %のポリスチレン (2000 g/mol) - ポリアクリル酸ナトリウム (11500 g/mol) ジブロックポリマーおよび1.5重量%のポリスチレン (3600 g/mol) - ポリエチレンオキシド (7000 g/mol) ジブロックポリマーを含む水溶液。

【0104】この溶液を、25℃で攪拌しながら、脱塩水に粉末形態の上記の量のポリマーを溶解することにより調製した。得られた溶液は、透明かつゲル状であつた。

フローレオロジー測定：

粘度 (0.01 s^{-1}) = 300 Pa.s

粘度 (100 s^{-1}) = 0.3 Pa.s

動的レオロジー測定：

G^* (1 Hz) = 70 Pa

δ (1 Hz) = 12°。

【0105】1.5 (重量) %のポリスチレン (2000 g/mol) - ポリアクリル酸ナトリウム (11500 g/mol) ジブロックポリマーおよび1.5重量%のポリスチレン (3600 g/mol) - ポリエチレンオキシド (7000 g/mol) ジブロックポリマーの混合物は、低い質量濃度 (3%) で水-ゲル化力を有した。得られた水溶液は、顕著な剪断特性と顕著な弾性挙動を備えていた。この混合物のゲル化力は、種々のバッチ間で再現性があつた。

【0106】比較のために、1.5重量%のポリスチレン (3600 g/mol) - ポリエチレンオキシド (7000 g/mol) ジブロックポリマーを含む水溶液を、25℃で攪拌しながら、脱塩水に粉末形態の適量のポリマーを溶解することにより調製した。得られた溶液は、透明かつ流動的であつた。

フローレオロジー測定：

粘度 (0.01 s^{-1}) = 0.013 Pa.s

粘度 (100 s^{-1}) = 0.010 Pa.s。

【0107】ポリスチレン (3600 g/mol) - ポリエチレンオキシド (7000 g/mol) ジブロックポリマーは、3重量%の濃度で水に可溶性であるが、これらの濃度条件下では水-ゲル化力はなかった。

【0108】さらに、1.5 (重量) %のポリスチレン (2000 g/mol) - ポリアクリル酸ナトリウム (11500 g/mol) ジブロックポリマーを含有する水溶液を、25℃で攪拌しながら、脱塩水に粉末形態の上記の量のポリマーを溶解することにより調製した。得られた溶液は、透明でありゲル状であつた。

フローレオロジー測定：

粘度 (0.01 s^{-1}) = 7 Pa.s

粘度 (100 s^{-1}) = 0.03 Pa.s

動的レオロジー測定：

G^* (1 Hz) = 1.1 Pa

δ (1 Hz) = 70°。

【0109】これらの結果は、ポリスチレン (2000 g/mol) - ポリアクリル酸ナトリウム (11500 g/mol) ジブロックポリマーとポリスチレン (3600 g/mol) - ポリエチレンオキシド (7000 g/mol) ジブロックポリマーの混合物が、低い質量濃度 (各ポリマーともに1.5重量%) でゲル化した水溶液を得ることを可能にした。観察されたゲル化特性は、イオン性または中性のジブロックポリマーの1.5%溶液を別個に含むものよりもはるかに優れていた。これらの結果は、イオン性ジブロックポリマーA-Bと中性ジブロックポリマーA'-Bとの混合物に関する相乗的ゲル化効果を証明する。

【0110】実施例3

1 (重量) %のポリスチレン (1800 g/mol) - ポリアクリル酸ナトリウム (42450 g/mol) ジブロックポリマーを含有する水溶液。このジブロックポリマーでは、水溶性のイオン性ブロック (ポリアクリル酸ナトリウム) が、ポリマーの95.9 (重量) %を占めた。この溶液を、50℃で7時間攪拌しながら、脱塩水にパウダー形態のポリマーの適量を単純に溶解することにより調製した。周囲温度で冷却した後に、透明なゲルが得られた。

【0111】動的モードでのレオロジー測定：これらの測定は、以下の条件下で、コーンプレートジオメトリ 25mm/0.04radを備えたRheometrics RFS II Iレオメーターを用いて実施した：

—線形の粘弾性条件を確かめるために、ひずみ(strain) = 1%、
—0.01rad/sから100rad/sの範囲の周波数。

【0112】1rad/sの周波数で測定した貯蔵および損失係数の値は、以下の通りであった。

$G' (1 \text{ rad/s}) = 250 \text{ Pa}$ 、

$G'' (1 \text{ rad/s}) = 20 \text{ Pa}$ 。

【0113】1 (重量) %のポリスチレン (1800 g/mol) - ポリアクリル酸ナトリウム (42450 g/mol) ジブロックポリマーでゲル化した溶液は、損失係数 G'' よりも高い貯蔵係数 G' により特徴付けられる。この実施例は、低濃度のポリマーを用いた場合でも、良好なゲルが得られることを示している。

【0114】実施例4：5 (重量) %のポリスチレン (2000 g/mol) - ポリアクリル酸ナトリウム (11500 g/mol) ジブロックポリマーを含有する水溶液。このジブロックポリマーでは、水溶性のイオン性ブロック (ポリアクリル酸ナトリウム) が、ジブロックポリマーの全重量の85.2%を占めた (実施例1のポリマー)。この溶液を、50℃で7時間攪拌しながら、脱塩水にパウダー形態のポリマーの適量を単純に溶

実施例6：抗老化漿液 (serum)

ポリスチレン (2000 g/mol) - ポリアクリル酸ナトリウム (11500 g/mol) ジブロックポリマー 2%

防腐剤 0.2%

アスコルビン酸 10%

ジプロピレングリコール 5%

脱塩水 82.8%

【0120】この漿液は、防腐剤、アスコルビン酸、およびジプロピレングリコールを含む脱塩水に、2時間攪拌しながら、ジブロックポリマーを溶解させることにより調製した。ポリスチレン (2000 g/mol) - ポ

実施例7：身体用クリーム

水相：

ポリスチレン (2000 g/mol) - ポリアクリル酸ナトリウム (11500 g/mol) ジブロックポリマー 2.6%

解することにより調製した。周囲温度で冷却した後に、透明なゲルが得られた。

【0115】動的モードでのレオロジー測定：これらの測定は、以下の条件下で、コーンプレートジオメトリ 25mm/0.04radを備えたRheometrics RFS II Iレオメーターを用いて実施した：

—線形の粘弾性条件を確かめるために、ひずみ(strain) = 1%、

—0.01rad/sから100rad/sの範囲の周波数。

【0116】1rad/sの周波数で測定した貯蔵および損失係数の値は、以下の通りであった。

$G' (1 \text{ rad/s}) = 2000 \text{ Pa}$ 、

$G'' (1 \text{ rad/s}) = 100 \text{ Pa}$ 。

【0117】実施例5：ゲル化力に対する界面活性剤の影響

この実施例は、界面活性剤の存在下における、本発明に従って用いられるポリマーのゲル化力の維持を示す。3

(重量) %のポリスチレン (2000 g/mol) - ポリアクリル酸ナトリウム (11500 g/mol) ジブロックポリマーを含む水溶液を、25℃で攪拌しながら、脱塩水に粉末形態の適量のポリマーと界面活性剤を単に溶解することにより調製した。この溶液は、透明であり、ゲル状であった。

【0118】フローレオロジー測定：

界面活性剤なし：

粘度 (0.01 s^{-1}) = 300 Pa.s

粘度 (100 s^{-1}) = 0.4 Pa.s

3%の非イオン性界面活性剤 (PEG-100ステアレート) を含む：

粘度 (0.01 s^{-1}) = 500 Pa.s

粘度 (100 s^{-1}) = 0.5 Pa.s

ゲル化力は、界面活性剤の存在により影響されなかった。

【0119】

リアクリル酸ナトリウム (11500 g/mol) ジブロックポリマーは、単独で、水相を増粘にした。得られた製剤は、魅力的な質感を備えた抗老化漿液であった。

【0121】

防腐剤	0.2%
脱塩水	82.2%
油相:	
パーラーム (Parleam) 油	9%
シクロヘキサジメチルシロキサン	6%

【0122】方法:水相を、2時間攪拌しながら、防腐剤を含む脱塩水にポリマーを溶解させることにより調製した。油相を、攪拌しながら、前記水相にゆっくりと導入した。

【0123】ポリスチレン (2000g/mol) - ポ

リアクリル酸ナトリウム (11500g/mol) ジブ
ロックポリマーは、単独で、水相をゲル化させ、全ての油相を乳化させた。身体用クリームとして用いることができる魅力的なゲル化エマルジョンが得られた。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
A 6 1 K 7/40		A 6 1 K 7/40	
7/42		7/42	
7/50		7/50	
C 0 8 F 297/02		C 0 8 F 297/02	

F ターム (参考) 4C083 AC471 AC521 AC681 AC811
AC852 AD041 AD042 AD092
AD152 AD621 AD631 AD641
AD642 AD661 BB04 BB05
BB07 BB21 BB23 BB32 BB33
BB34 BB41 BB42 BB43 BB44
BB45 BB46 BB47 BB48 CC01
CC02 CC05 CC11 CC14 CC19
CC23 CC28 CC31 CC33 CC38
CC39 DD23 DD27 DD31 DD32
DD33 DD34 EE01 EE06 EE07
EE11 EE12 EE17 EE21 EE28
EE29 FF05
4J026 HA06 HA09 HA10 HA11 HA12
HA19 HA39 HB06 HB10 HB11
HB12 HB19 HB20 HD06 HD10
HD11 HD12 HD19 HD23 HE01